



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PISA
FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE
FISICHE E NATURALI

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale

Tesi di laurea in Chimica
(*curriculum inorganico*)

**Reattività verso nucleofili
di complessi di platino(II) con leganti insaturi:
competizioni olefina / nitrile**

CANDIDATO:

Claudio Broglia

RELATORI:

Prof.ssa Daniela Belli

Prof. Luca Labella

CONTRORELATORE:

Prof. Pietro Diversi

Anno accademico 2009/2010

Ringraziamenti e dedica

Un lavoro di tesi è una cosa lunga, e costituisce un'unione di vari contributi. E' doveroso dunque ringraziare il professor Fausto Calderazzo e la dottoressa Simona Samaritani per i consigli in merito al lavoro sperimentale oltre che la dottoressa Lorella Marchetti e la dottoressa Donata Catalano per l'aiuto nel campo della tecnica NMR. Si ringrazia poi il professor Fabio Marchetti per la risoluzione della struttura cristallina di *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)].

Ma un pensiero speciale va soprattutto a Natalina Landi, bibliotecaria d'eccezione e vera maga nella ricerca bibliografica; per lei non esistevano pubblicazioni "introvabili": articoli vecchi di quasi due secoli, scritti in Latino, su riviste oramai scomparse... Natalina era in grado di reperirli senza problemi.

Natalina era una persona di grande sensibilità, incuriosita da tutto, sempre sorridente dinnanzi alla vita: questa tesi è dedicata alla sua memoria.

Indice

Ringraziamenti e dedica	1
Indice	2
Riassunto	4
Introduzione. Complessi di Pt(II) con CO, alcheni e nitrili e loro reattività nei confronti dei nucleofili.	6
Il legame chimico fra metalli di transizione e leganti insaturi	6
Competizioni fra leganti insaturi	8
Reattività generale ed attacchi nucleofili da parte di ammine a complessi di platino(II) con leganti insaturi	13
Complessi di Pt(II) con olefine	13
Complessi di Pt(II) con nitrili	18
Complessi carbonilici di platino(II)	23
Scopo della Tesi	25
Risultati e Discussione	26
Parte prima. I complessi Pt(II)-olefina	26
Parte seconda. Sintesi dei precursori	38
Composti nitrilici: sintesi e dati NMR	38
Competizione propionitrile/etilene	44
Reazioni con CO	45
Parte terza. Reattività verso NHEt ₂	48
Attacchi con dietilammina su [PtCl ₂ (RCN)(C ₂ H ₄)]	48
Attacchi amminici sulle specie CO/olefina	58
Conclusioni	61
Parte Sperimentale	64
Condizioni di lavoro, reagenti e solventi	64
Reagenti e solventi organici	64
Reagenti e solventi inorganici	64
Analisi elementari e spettroscopiche	65
Sintesi di [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)] ₂ (dimero di Zeise)	65
Reazione di [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)] ₂ con etilene	65
Sintesi di [PtCl ₂ (cicloesene)] ₂	66
Aggiunta di cicloesene a [PtCl ₂ (cicloesene)] ₂	66
Sintesi di [PtCl ₂ (1-ottene)] ₂	66
Aggiunta di 1-ottene a [PtCl ₂ (1-ottene)] ₂	66
Sintesi di [PtCl ₂ (CO)(1-ottene)]	67
Sintesi di [PtCl ₂ (CO)(C ₂ H ₄)]	67
Tentativo di sintesi di [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)] ₂ da [NBu ₄] ₂ [PtCl ₄] e AlCl ₃	67
Sintesi di <i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)] e sua isomerizzazione	67
Conversione della miscela <i>cis/trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)] in [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)] ₂ per trattamento sotto vuoto	68
Sintesi di <i>cis</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)] secondo letteratura	68

Sintesi di <i>cis</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)] per isomerizzazione di	
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)]	69
Sintesi di <i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CH ₂ CN)(C ₂ H ₄)] e sua parziale isomerizzazione	69
Trattamento di <i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CH ₂ CN)(C ₂ H ₄)] sotto vuoto	70
Sintesi di <i>cis</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CH ₂ CN)(C ₂ H ₄)] da K ₂ PtCl ₄	70
Reazione di [PtCl ₂ (CH ₃ CH ₂ CN) ₂] con etilene	70
Reazione di [PtCl ₂ (C ₂ H ₄) ₂] con NHEt ₂	71
Reazione di <i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)] con NHEt ₂	71
Reazione di <i>cis</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)] con NHEt ₂	72
Reazione di <i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CH ₂ CN)(C ₂ H ₄)] con NHEt ₂	74
Sintesi di [PtCl ₂ (NHEt ₂)(CO)]	74
Reazione di <i>cis</i> -[PtCl ₂ (CO)(1-ottene)] con NHEt ₂ (contaminata da acqua)	74
Conversione di [PtCl ₃ (CO)] ⁻ a [PtCl ₂ (NHEt ₂)(CO)] per reazione con NHEt ₂	75
Dati cristallografici per <i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)]	75
<i>Appendice</i>	79
Confronto delle distanze Pt-N in alcuni complessi nitrilici	79

Riassunto

Il presente lavoro di tesi si è articolato in tre parti:

- 1) la sintesi di alcuni complessi delle famiglie $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})]_2$ / $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})_2]$;
- 2) la sintesi di alcuni composti di coordinazione di platino(II) contenenti due diversi leganti insaturi, con particolare attenzione verso lo studio della competizione fra etilene e propionitrile nella coordinazione al platino(II);
- 3) la reattività verso dietilammina di alcuni di questi sistemi.

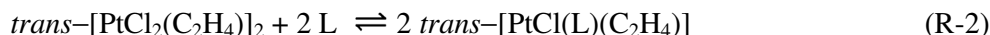
I leganti insaturi oggetto dello studio sono stati etilene, 1-ottene, cicloesene, propionitrile, acetoneitrile e monossido di carbonio. Principale precursore di quasi tutte le sintesi è stato il prodotto dinucleare *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, preparato da specie commerciali di platino (Pt metallico oppure H_2PtCl_6) attraverso il metodo di Chatt e Searle, correlato da alcune piccole modifiche messe a punto nei nostri laboratori.

Sono state eseguite reazioni di sostituzione dell'etilene con cicloesene e 1-ottene, secondo la reazione R-1, nel corso delle quali sono state caratterizzate via ^{195}Pt NMR le specie mononucleari $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})_2]$ nel caso di olefina uguale a etilene e 1-ottene, ma nessuna specie mononucleare è stata osservata nel caso del cicloesene.



In particolare, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ è stato osservato solo in atmosfera di etilene: la rimozione di tale atmosfera e la sua sostituzione con una di azoto ha visto la trasformazione del prodotto mononucleare nella specie dinucleare.

Durante il presente lavoro di tesi, è stata indagata l'apertura dei ponti a cloro in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ da parte di acetoneitrile, propionitrile e dietilammina, secondo la reazione R-2, che decorre velocemente.



Per i nitrili, tale reazione si è rivelata essere reversibile. Il prodotto cinetico della reazione R-2 è costituito esclusivamente dall'isomero *trans*, che, nel caso di R = nitrile, nel tempo tende ad isomerizzare lentamente al *cis*, usualmente meno solubile dell'isomero *trans*. Nel corso di questo lavoro di tesi si è messa a punto una sintesi mirata della specie *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Questa sintesi, che migliora quella riportata in letteratura, si basa sulla isomerizzazione di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ e sfrutta la differente solubilità dei due isomeri in diclorometano. Si è osservato che l'isomero *cis* risulta stabile rispetto alla eliminazione di nitrile, a differenza di quanto accade per l'isomero *trans* (reazione R-2). Inoltre nell'isomero *cis*, il nitrile presenta accoppiamenti NMR $^{195}\text{Pt}\text{-}^1\text{H}$ e $^{195}\text{Pt}\text{-}^{14}\text{N}$, assenti invece nei corrispondenti spettri del derivato *trans*.

La determinazione delle condizioni di separazione dei due isomeri ha consentito l'ottenimento di cristalli dell'isomero *trans* di qualità adatta alla sua caratterizzazione mediante diffrazione di raggi X. Gruppo spaziale Pnma, sistema cristallino ortorombico, $a = 9,596 \text{ \AA}$, $b = 8,7360 \text{ \AA}$; $c = 9,573 \text{ \AA}$, $Z = 4$.

Nel corso del presente lavoro di tesi, è stata indagata la competizione fra propionitrile ed etilene nella coordinazione al platino(II); tale competizione è stata studiata sia a partire da *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ che a partire dalla miscela (*cis* + *trans*)- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$, per reazione rispettivamente con propionitrile ed etilene. Si è osservato che i due leganti hanno una basicità paragonabile nei confronti del centro metallico. Il prodotto principale nei sistemi analizzati è costituito da *cis*- $[\text{PtCl}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$.

Nel presente lavoro di tesi sono state messe a punto le condizioni per ottenere specie miste, contenenti sia il CO che l'alchene quali leganti al platino per reazione di CO con le specie

$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, e $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$. Inoltre abbiamo verificato come il CO sia in grado di sostituire l'etilene nella specie $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Et}_2\text{NH})]$.

Durante il presente lavoro di tesi, attacchi nucleofili da parte di dietilammina sono stati condotti sui substrati $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (*cis* e *trans*).

Per i substrati *trans*, il primo equivalente di ammina ha condotto selettivamente alla sostituzione del nitrile coordinato, mentre l'aggiunta di ulteriore ammina ha portato alla formazione di un alchil-zwitterione come in figura R-1.

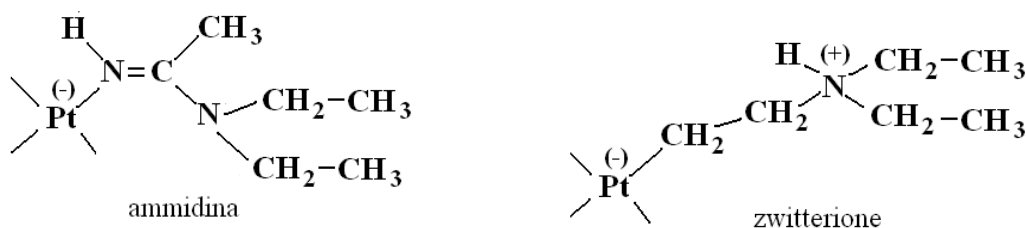


Figura R-1. Alcune specie derivate da attacco da parte di dietilammina su CH_3CN e C_2H_4 coordinati a Pt(II)

Per i substrati *cis*, la reazione ha mostrato un esito differente: il primo equivalente di ammina, infatti, attacca selettivamente l'etilene, con formazione della specie alchil-zwitterionica di figura R-1, mentre il secondo equivalente attacca il nitrile, con formazione di un'ammidina coordinata.

E' stato infine condotto uno studio preliminare di reattività verso dietilammina su substrati contenenti olefine e carbonili.

Introduzione.

Complessi di Pt(II) con CO, alcheni e nitrili e loro reattività nei confronti dei nucleofili

Il legame chimico fra metalli di transizione e leganti insaturi

Leganti quali il monossido di carbonio, i nitrili o le olefine sono in grado di coordinarsi a numerosi metalli di transizione. Sia il monossido di carbonio che i leganti che costituiscono le due famiglie dei nitrili e delle olefine sono specie insature, utilizzabili come precursori di derivati organici più complessi. In seguito alla coordinazione ad un centro metallico la loro reattività varia e può essere modulata intervenendo sulla natura degli altri leganti presenti. Ci sono esempi importanti di sintesi organica, promossa da metalli, nei quali sono coinvolti almeno due tipi diversi di specie insature, per esempio CO e olefina, o due diversi tipi di olefine¹. Per questo motivo costituiscono temi di rilievo: 1) la competizione tra questi leganti per un determinato centro metallico, 2) la preparazione di complessi contenenti due diversi tipi di legante insaturo e 3) il comportamento di questi ultimi nei confronti di reattivi, in genere nucleofili, in grado di dare reazioni di sostituzione, ma anche di addizione al legante coordinato.

Per descrivere la natura del legame fra un centro metallico ed una specie insatura è ancora oggi accettato il modello di Dewar-Chatt, inizialmente sviluppato per gli alcheni^{2,3}: secondo questo modello il legame si fonda su di una componente σ dovuta a donazione di densità elettronica dall'orbitale molecolare π legante del doppio legame C=C, oppure da un doppietto non condiviso nel caso di C≡O e N≡C, verso un orbitale vuoto del metallo di opportuna simmetria, affiancata da una componente di natura π dovuta a retrodonazione da un orbitale d pieno del metallo verso l'orbitale π^* del doppio (o triplo) legame. In generale, la retrodonazione risulta essere importante per olefine e CO e quasi trascurabile per i nitrili⁴; tali interazioni sono rappresentate in figura I-01

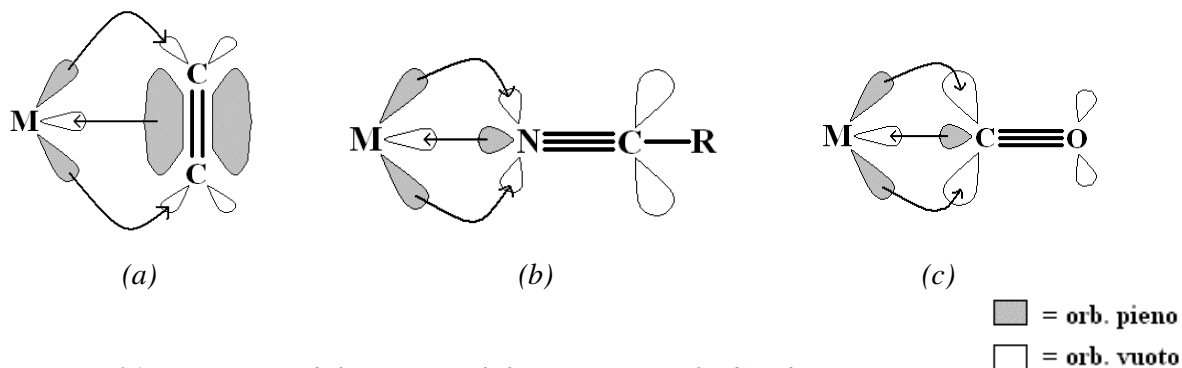


Figura I-01. Interazione di legame M-olefina (a), M-nitrile (b) ed M-CO (c)

Una maggiore retrodonazione π arricchisce di densità elettronica un orbitale di antilegame del legante, facendo abbassare l'ordine del legame multiplo e, di conseguenza, la frequenza di stiramento, osservabile all'infrarosso, associata a tale legame. In particolare per i complessi

¹ F.A. Cotton, G. Wilkinson "Cap 30-I legami metallo di transizione – carbonio nella catalisi", *Chimica Inorganica*, terza edizione italiana, **1984**, Casa Editrice Ambrosiana e riferimenti ivi contenuti.

² M.J.S. Dewar "A Review of the π Complex Theory" *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1951**, C71.

³ J. Chatt, L.A. Duncanson "Olefin Coordination Compounds. Part III. Infra-red Spectra and Structure" *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939-2947.

⁴ R.H. Crabtree "The organometallics chemistry of the transition metals", 3rd ed., chap. 4; ed. Wiley-Interscience, **2001**.

carbonilici, essendo l'assorbimento dovuto allo stiramento CO molto intenso e andando a cadere in una zona dello spettro relativamente libera da altri assorbimenti, esso viene spesso usato con notevole efficacia per caratterizzare le specie contenenti frammenti M–CO. In generale si osserva un abbassamento della frequenza di stiramento del CO coordinato rispetto a quella del CO libero (2143 cm^{-1}) per metalli situati a sinistra e al centro della serie di transizione, ma tale abbassamento va diminuendo man mano che ci si sposta verso destra e questo fa ipotizzare una parallela diminuzione del grado di retrodonazione nel legame M–CO. Si conoscono anche complessi carbonilici per i quali la frequenza di stiramento risulta più alta di 2143 cm^{-1} , ed in genere questo si osserva per specie con il metallo in stato di ossidazione relativamente alto e/o appartenente alla tarda transizione.

Per leganti come CO, nitrili o olefine è prevedibile che la donazione σ risulti meno efficace che nel caso di basi di Lewis classiche quali ad esempio ammine: possiamo confrontare tra loro l'affinità protonica (AP) di CO e di alcuni componenti delle famiglie di leganti suddetti⁵ ed osserviamo che la basicità nei confronti del protone segue l'andamento ammine>nitrili>olefine>CO (Tabella I-01).

Composto	AP/ kcal mol ⁻¹
CO	140
C ₂ H ₄	159
C ₃ H ₆	181
1-C ₄ H ₈	183
MeCN	187
EtCN	191
NH ₃	206
NHMe ₂	223
NHEt ₂	228

Tabella I-01. Affinità protonica di alcuni composti insaturi

Riguardo all'orbitale di antilegame π^* presente nei leganti insaturi sopra citati, che dovrebbe accettare la retro-donazione elettronica da parte del metallo, nel caso dei nitrili esso si compone principalmente degli orbitali p del carbonio e presenta le proprie zone a maggiore densità di probabilità vicino a tale atomo, con conseguente cattiva sovrapposizione con gli orbitali d del metallo⁴. Per i nitrili, quindi, un contributo π al legame metallo-legante scarso fa prevedere che essi siano dei leganti facilmente sostituibili. Per i leganti nitrilici, inoltre, è raro osservare nello spettro infrarosso un abbassamento della frequenza di stiramento, anzi, normalmente si osserva un aumento di tale frequenza; occorre inoltre aggiungere che, essendo le bande di stiramento del legame $\text{N}\equiv\text{C}$ molto meno intense di quelle del legame $\text{C}\equiv\text{O}$, sono meno adatte ad essere sfruttate a livello diagnostico.

In generale, la componente di retrodonazione π risulta essere maggiore per i nuclei metallici situati a sinistra e al centro della serie di transizione, e va gradualmente diminuendo verso destra⁴.

Conseguenza di una scarsa retrodonazione sarà la mancata compensazione dello spostamento di densità elettronica nella zona fra metallo e legante derivante dalla donazione σ . Questo renderà il legante suscettibile di attacco nucleofilo da parte di specie elettron-ricche. L'incidenza di tale fenomeno risulta massima, *ceteris paribus*, quando il metallo appartiene alla tarda transizione, dove i dati sperimentali indicano una retrodonazione π scarsa.

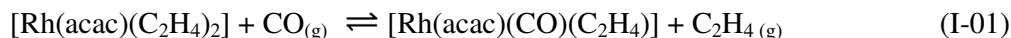
⁵ R. Walder, J. L. Franklin "Proton affinities of neutral molecules" *Int. J. Mass Spectrom. and Ion. Physics*, **1980**, 36, 85-112.

Competizioni fra leganti insaturi

Quando si va a confrontare la competizione tra monossido di carbonio ed olefina per un dato centro metallico occorre valutare che, per quanto riguarda le olefine, abbiamo una grande variabilità: ad esempio olefine terminali, interne, lineari, cicliche, mono-eni, di-eni (coniugati o non coniugati), olefine con sostituenti in numero e natura diversa, per esempio elettron-attrattori. Mettendo a confronto i dati relativi ai complessi dei metalli di transizione, spostandoci da sinistra verso destra nelle serie possiamo notare come, di norma, il legante CO sia in grado di spostare il legante olefina (mono-eni non sostituiti), tranne che per i metalli all'estrema destra, dove siamo in presenza di reazioni di equilibrio, in alcuni casi spostate verso la formazione del complesso olefinico.

Vediamo alcuni esempi di competizione CO/olefina. Il complesso $[\text{VCp}_2(\text{CO})]^6$ non dà alcuna reazione con olefine quali cicloottene o norbornene.

Spostandoci verso il centro troviamo l'equilibrio



che risulta essere spostato a destra, con una costante di equilibrio superiore a 100.⁷

Altro esempio interessante, al centro della transizione è costituito dall'equilibrio:



Esso risulta spostato a sinistra ($K_{\text{eq}} \sim 6 \times 10^{-4}$), malgrado l'*effetto chelato* della diolefina e solo con l'introduzione di un buon eccesso di norbornadiene, accompagnato da un abbassamento considerevole della pressione di CO, si riesce a spostare l'equilibrio verso destra⁸.

Il trifluoroacetato di rame (I), in grado di formare composti stabili sia con le olefine che con il monossido di carbonio, è stato studiato come substrato per la loro competizione^{9,10}. La struttura del trifluoroacetato di rame(I) non è conosciuta, ma è nota quella dell'acetato di rame(I), che risulta essere polinucleare e formata da unità dinucleari $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, con leganti carbossilici a ponte, connesse fra loro come in figura I-02

⁶ F. Calderazzo, M. Guelfi, G. Pampaloni "Olefin and CO competition equilibria for bis-(cyclopentadienyl)vanadium(II)" *Organometallics*, **2004**, 23, 7, 1519-1524.

⁷ R. Cramer "Olefin coordination compounds of rhodium. V. Relative stabilities and rates of exchange of olefin complexes of rhodium(I)" *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 4621.

⁸ F. Hungv  ry, J. Shanshool, L. Mark   "Kinetics and equilibrium of $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\eta^4\text{-norbornadiene})$ formation from $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and norbornadiene under CO" *J. Organometallic Chem.* **1985**, 296, 155.

⁹ G. Pampaloni, R. Peloso, C. Graiff, A. Tiripicchio "Olefin trifluoroacetato derivatives of copper (I) and their olefin / CO exchange reactions" *Organometallics*, **2005**, 24, 819.

¹⁰ G. Pampaloni, R. Peloso, C. Graiff, A. Tiripicchio "Synthesis, characterization and olefin/CO exchange reactions of copper (I) derivatives containing bidentate oxygen ligands" *Organometallics*, **2005**, 24, 4475.

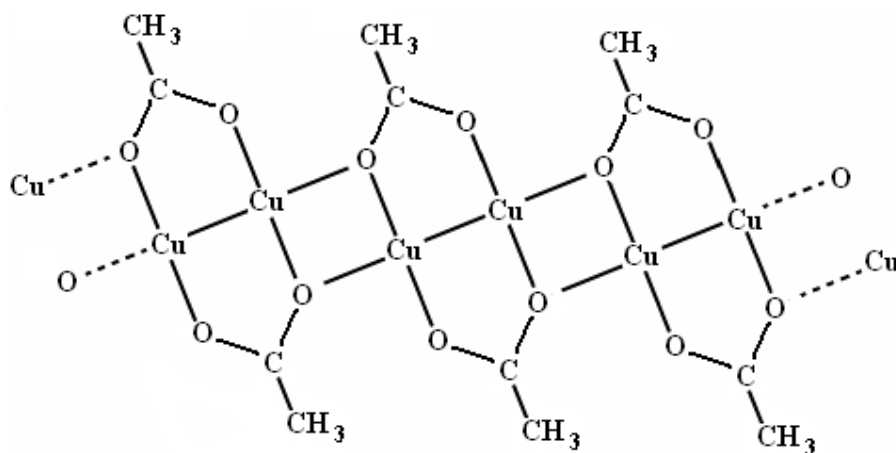
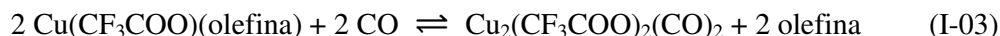


Figura I-02. Struttura dell'acetato di rame(I)

Sono stati d'altra parte isolati e caratterizzati ai raggi X i derivati alchenici del trifluoroacetato di rame(I), di formula $\text{Cu}_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{olefina})_2$, con olefina = cicloottene, cicloottadiene, dietilfumarato, *terz*-butil vinil etere e 4-vinilanisolo, tutti dinucleari allo stato solido. In soluzione di toluene è presente un equilibrio fra specie dinucleari e specie mononucleari, spinto verso le mononucleari all'aumentare della diluizione.

L'assorbimento di CO è stato monitorato per via gas volumetrica a concentrazioni circa 0,01 M in toluene, per cui la specie è presente in soluzione a nuclearità unitaria. E' stato studiato l'equilibrio



I risultati, esposti nella tabella I-02, mostrano come il derivato carbonilico sia favorito dal punto di vista termodinamico nella competizione CO/olefina.

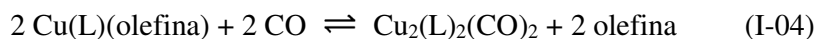
ALCHENE	$K_{\text{eq}}(\text{M}^{-1})$	$\Delta H(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S(\text{J mol}^{-1})$	T (°K)
cicloottadiene	$12,6 \pm 2,4$	-46 ± 4	-131 ± 14	298,3
cicloottene	$(6,3 \pm 3,2) \times 10^2$	-71 ± 17	-189 ± 57	293,2
dietilfumarato	$(1,1 \pm 0,7) \times 10^7$	-112 ± 20	-248 ± 65	293,2
<i>terz</i> -butil vinil etere	$(1,4 \pm 0,4) \times 10^4$	-110 ± 12	-285 ± 38	298,0
4-vinilanisolo	$(5,3 \pm 1,0) \times 10^3$	-91 ± 7	-234 ± 25	298,0

Tabella I-02. Dati termodinamici per la reazione I-03

Lo studio è stato allargato anche ad altri due sistemi di Cu(I), contenenti rispettivamente il legante esafluoroacetilacetato e $[\text{BH}_2(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{Pz}_2)]^-$, dove Pz = anello pirazolico. Anche su tali substrati è stata indagata la competizione CO /olefina^{10, 11} ed i risultati, illustrati in tabella I-03, mostrano come, considerata anche la differenza di stechiometria dei processi, la stabilità del complesso olefinico rispetto a quello carbonilico dipenda dai leganti anionici ancillari presenti sul Cu(I). Una possibile spiegazione dell'andamento potrebbe risiedere nel maggiore o minore effetto elettron-attrattore del legante in grado di condurre ad una maggiore o minore stabilità del complesso carbonilico rispetto a quello olefinico.

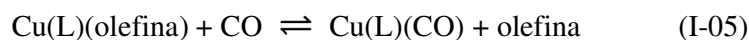
La stechiometria della reazione varia a seconda che le specie coinvolte siano dinucleari o mononucleari ed è illustrata nelle reazioni I-04 ed I-05.

¹¹ G. Pampaloni, R. Peloso, C. Graiff, A. Tiripicchio "Synthesis, characterization and olefin /CO exchange reactions of pyrazolylborato complexes of copper(I)" *Dalton Trans.*, **2006**, 29, 3576.



ALCHENE	K _{eq}	ΔH(kJ mol ⁻¹)	ΔS(J mol ⁻¹)
cicloottene	2,80 ± 0,40	-12,0 ± 0,2	-31,7 ± 0,7
norbornene	0,86 ± 0,15	-8,3 ± 0,7	-29 ± 2
4-vinilanisolo	0,40 ± 0,08	-28 ± 2	-69 ± 7

Tabella I-03. Dati termodinamici per la reazione I-04 con L=esafluoroacetilacetionato; T = 298 °K



ALCHENE	K _{eq}	ΔH(kJ mol ⁻¹)	ΔS(J mol ⁻¹)
cicloottene	1,4 ± 0,2	-27 ± 2	-88 ± 8
4-clorostirene	59 ± 15	-45 ± 6	-116 ± 20
4-vinilanisolo	6,3 ± 3,0	-57 ± 11	-172 ± 36
trietilvinilsilano	2,2 ± 0,3	-29 ± 3	-89 ± 9

Tabella I-04. Dati termodinamici per la reazione I-05 con L=[BH₂(3,5-(CF₃)₂Pz₂)], e Pz = anello pirazolico; T = 298 °K

Andando ad analizzare complessi di Au(I), invece, la situazione cambia; la reazione



condotta in atmosfera di CO, con olefina = *cis*-cicloottene o norbornene, risulta essere di poco spostata a destra¹², seppur con una costante di equilibrio molto vicina a 1. E' interessante inoltre notare come nell'intervallo fra 0 e 40 °C non si osservino variazioni significative di tale costante, indice di una scarsissima variazione di entalpia, e dunque di un'energia del legame M-CO e M-olefina non molto diversa.

Andando ad affrontare i sistemi di Pt(II), in generale il CO risulta spostare le mono-olefine, ma, trattandosi in genere di reazioni di equilibrio, con opportuni accorgimenti è possibile guidare il sistema verso il prodotto desiderato.

Le reazioni del tipo I-07 con olefina = cicloesene¹³, cicloeptene¹⁴, 1-ottene¹⁵ sono caratterizzate a temperatura ambiente da costanti di equilibrio dell'ordine di 10⁻²-10⁻³ (vedere tabella I-05 che riporta i dati per la reazione inversa).



Attraverso l'azione di massa è possibile spostare gli equilibri verso destra sia rimuovendo il CO liberato tramite ripetuti cicli vuoto/azoto, sia aumentando la concentrazione di olefina.

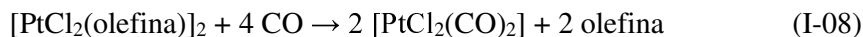
Partendo dal lato opposto, ossia facendo spostare l'olefina coordinata dal CO¹³, la reazione

¹² D.Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, R. Dantona, J. Strähle, H. Weiss "Olefin complexes of gold(I) by CO displacement from AuCl(CO)" *Organometallics*, **1987**, 6, 1207-1210.

¹³ H. Alper, Y. Huang, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, N. Pasqualetti, C. A. Veracini "Synthesis of Carbonyl-Olefin Complexes of Platinum(II), PtX₂(CO)(olefin), and the Catalytic Hydrochlorination of Olefins" *Organometallics*, **1991**, 10, 1665-1671.

¹⁴ D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, N. Pasqualetti "Mixed Olefin-Carbonyl Complexes of Platinum(II)" *Organometallics*, **1994**, 1582-1585.

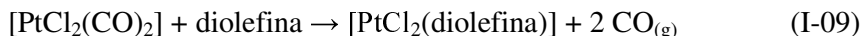
¹⁵ D. Belli Dell'Amico, R. Bini, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, A. Vitullo "Competition between Carbon Monoxide and Alkenes in Chloro Complexes of Platinum(II)" *Organometallics*, **2005**, 24, 4427.



studiata per olefina = cicloesene, etilene, è risultata quantitativa a temperatura ambiente e $P_{\text{CO}} = 1$ atm. Per il derivato di etilene la reazione è stata seguita per via gasvolumetrica, mentre per quello di cicloesene per via spettroscopica (IR), con osservazione dell'intermedio $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{C}_6\text{H}_{10})]$.

Per ciclopentene, propilene ed etilene, l'esistenza del prodotto $[\text{PtX}_2(\text{CO})(\text{olefina})]$ è stata provata solo spettroscopicamente, grazie agli assorbimenti IR del CO coordinato.

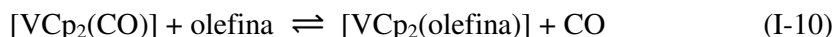
Comportamento diverso è stato mostrato invece dalle diolefine chelanti¹³, in grado di spostare quantitativamente il CO secondo la reazione I-09 dove diolefina = 1,5-cicloottadiene, norbornadiene.



Nel caso del platino, questa notevole differenza di comportamento è probabilmente ascrivibile all'*effetto chelato* dell'olefina. Trattando $[\text{PtCl}_2(\text{diolefina})]$ con CO^{13} , non si assiste ad alcuna reazione.

Abbiamo visto come il CO sia in grado di spostare facilmente le olefine semplici legate a metalli a sinistra e al centro della transizione, e che presenti equilibri con quelle legate a metalli della tarda transizione. Spostiamo adesso l'attenzione sulle olefine sostituite con gruppi elettron attrattori, in grado quindi di impoverire la densità elettronica del doppio legame $\text{C}=\text{C}$; in complessi contenenti tali olefine, il legame metallo-alchene si avvicina molto di più a quello presente in un metallaciclopropano. Per questi complessi, la reattività risulta grosso modo opposta rispetto a quella delle olefine semplici: vediamo qualche esempio.

Nel caso del complesso carbonilico di vanadio analizzato in precedenza, $[\text{VCp}_2(\text{CO})]^{16}$, abbiamo visto che per olefine semplici l'equilibrio



risulta essere spostato fortemente a sinistra. Andando ad analizzare il caso di olefine sostituite da leganti elettron attrattori, tanto più il doppio legame risulta impoverito di elettroni, tanto più l'equilibrio risulta spostato a destra: per olefina = acrilonitrile, dietilfumarato la reazione è infatti di equilibrio (K_{eq} dietilfumarato = 55 ± 8 a 25°C), mentre per olefina = tetracianoetilene, fumaronitrile, risulta essere completamente spostata a destra.

Spostiamoci all'estrema destra della transizione e consideriamo $[\text{AuCl}(\text{CO})]$. Sebbene, come abbiamo visto, sia possibile sostituire il CO con una olefina semplice, tale complesso non reagisce né con acrilonitrile, né con tetracianoetilene¹².

Andiamo adesso ad indagare la competizione fra CO e la famiglia dei leganti nitrilici RCN: potendo variare in diversi modi la natura di R, i risultati appaiono legati a tale scelta.

Partendo da specie $[\text{M}(\text{CO})_6]$, con M = metallo del Gruppo 6, è possibile sostituire uno, due o tre leganti carbonilici con acetonitrile sia per via termica¹⁶ che per via fotochimica¹⁷; tale sostituzione viene realizzata allontanando il CO che mano a mano si libera. D'altra parte, trattando con CO ($P_{\text{CO}} = 1$ atm) le specie $[\text{M}(\text{RCN})_y(\text{CO})_{6-y}]$, con $y = 1, 2, 3$, si riottiene $[\text{M}(\text{CO})_6]$ e quindi il monossido di carbonio risulta preferito.

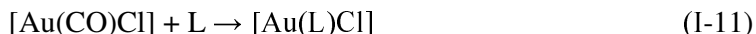
¹⁶ D.P. Tate, W.R. Knipple, J.M. Augl "Nitrile derivatives of chromium group metal carbonyls" *Inorg Chem*, **1962**, 1, 433.

¹⁷ G.R. Dobson, M.F. Amr El Sayed, I.W. Stolz, R.K. Sheline "Photochemical formation of some metal hexacarbonyl-acetonitrile derivatives" *Inorg. Chem*, **1962**, 1, 526.

Vale la pena di ricordare come le specie $[M(RCN)_3(CO)_3]$ costituiscano interessanti intermedi, data la facile sostituzione dei nitrili con altri leganti¹⁸. In particolare, in $[Mo(CH_3CN)_3(CO)_3]$, i leganti nitrilici son stati sostituiti da alcheni, sia semplici che chelanti¹⁸.

Spostandoci ai metalli del Gruppo 7, troviamo le specie $[ReBr_2(CH_3CN)(NO)(PR_3)_2]$, con R= isopropile, cicloesile, che reagiscono quantitativamente con etilene con sostituzione dell'acetonitrile per dare $[ReBr_2(C_2H_4)(NO)(PR_3)_2]$ ¹⁹.

Spostandoci ancora più a destra all'interno del blocco *d* troviamo che sebbene la reazione



proceda facilmente per L = piridina o trifenilfosfina e sia una reazione di equilibrio con costante di equilibrio di poco maggiore di 1 per L = ciclo-ottene e norbornene, come abbiamo discusso in precedenza, nessuna reazione è osservata per L = *p*-toluonitrile²⁰.

Andando ad esaminare la competizione fra nitrili e olefine, per i sistemi di Pd(II) essa risulta spostata in favore delle olefine, infatti la reazione



con olefina = etilene, cicloesene, stirene, isobutilene, è completa nel giro di pochi minuti e risulta quantitativamente spostata a destra²¹.

La competizione fra nitrili e CO nella coordinazione a sistemi di platino(II) è stata studiata nel caso del propionitrile²².

Lavorando sotto azoto, in 1,2-dicloroetano e con un rapporto molare propionitrile/Pt = 2, l'equilibrio



risulta essere moderatamente spostato a sinistra; allontanando il CO liberato risulta possibile forzare l'equilibrio verso destra e per precipitazione si ottiene un solido costituito dalla miscela *cis-trans*- $[PtCl_2(CO)(CH_3CH_2CN)]$.

Per sistemi di platino(II) l'acetonitrile è in grado di spostare quantitativamente l'etilene dal complesso *cis*- $[PtCl_2(C_2H_4)(PPh_3)]$: solubilizzando tale complesso in acetonitrile, nel giro di 24 h è possibile raccogliere cristalli di *cis*- $[PtCl_2(CH_3CN)(PPh_3)]$.²³

Partendo invece da $[PtCl_2(CH_3CH_2CN)_2]$ e facendolo reagire con CO ($P_{CO} = 1 \text{ atm}$), si osserva la lenta formazione della miscela costituita dai due isomeri geometrici di $[PtCl_2(CO)(CH_3CH_2CN)]$ e da *cis*- $[PtCl_2(CO)_2]$. La svaporazione a secchezza arricchisce la miscela in $[PtCl_2(CO)(CH_3CH_2CN)]$.

Vista la facilità di preparazione della specie $[PtCl_2(CH_3CH_2CN)_2]$, la sua carbonilazione può costituire un interessante cammino sintetico per accedere a prodotti carbonilici di platino(II).

Il cammino sintetico è stato schematizzato di seguito (schema I-01)

¹⁸ R.A. Walton "The reactions of metal halides with alkyl cyanides" *Q. Rev. Chem. Soc.*, **1965**, 19, 126.

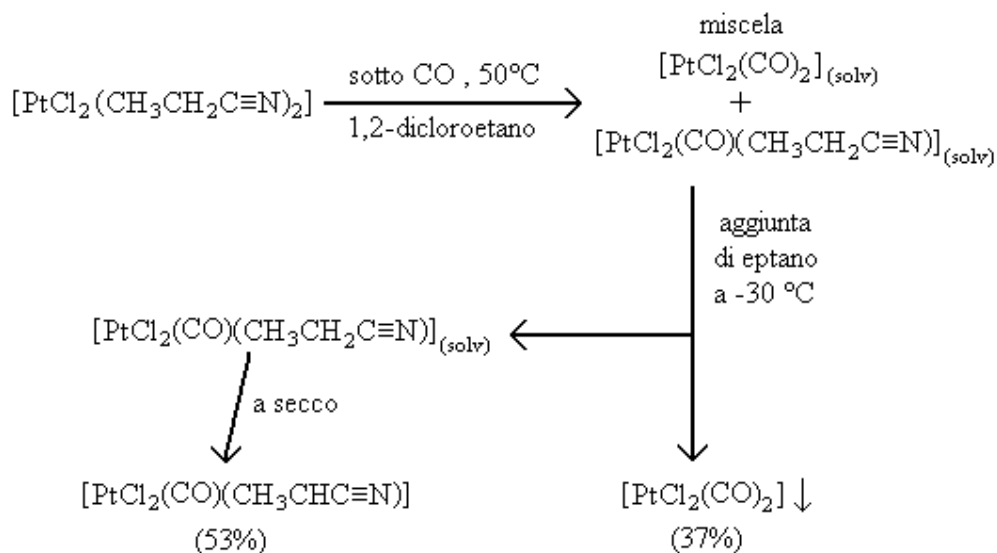
¹⁹ A. Choualeb, O. Blacque, H.W. Schmalle, T. Fox, T. Hiltbrand, H. Berke "Olefin Complexes of Low-Valent Rhenium" *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5246.

²⁰ D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, G. Dell'Amico "Synthesis and properties of carbonyl derivatives of platinum(II) and gold(I)" *Gazz. Chim. Ital.*, **1977**, 107, 101.

²¹ M.S. Kharasch, R.C. Seyler, F.R. Mayo "Coordination Compounds of Palladous Chloride" *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 882.

²² D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, S. Libri, F. Marchetti "Competitive ligation between carbon monoxide and propionitrile in chloro-complexes of platinum(II)" *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 3765.

²³ R.S. Praydun, O.O. Gerlits, J.D. Atwood "Structural studies on platinum alkene complexes and precursors" *J. Coord. Chem.*, **2006**, 59, 85.



In tabella I-05 vengono fornite le costanti di equilibrio ed alcune informazioni aggiuntive circa gli studi, condotti in precedenza nei nostri laboratori, in relazioni all'equilibrio



<i>L</i>	<i>Keq</i>	<i>T</i> (°C)
cicloesene	420 ± 90	21
1-ottene	36 ± 5	21
propionitrile	48 ± 2	23,4

Tabella I-05: costanti di equilibrio per la reazione I-14

Questi risultati indicano che sebbene il frammento {PtCl₂(CO)} preferisca legare CO piuttosto che le olefine o il nitrile (tabella I-05), la differenza in stabilità relativa è molto piccola ed il propionitrile è confrontabile con 1-ottene come capacità leganti.

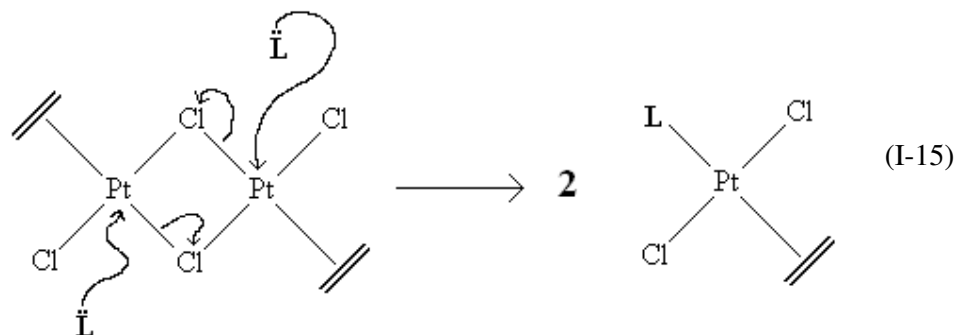
Reattività generale ed attacchi nucleofilici da parte di ammine a complessi di platino(II) con leganti insaturi

Nei paragrafi che seguono saranno trattati dati di reattività relativi essenzialmente ad alogeno-complessi neutri di platino(II).

Complessi di Pt(II) con olefine

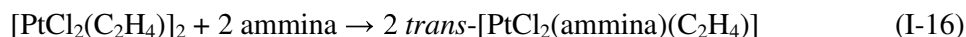
I cloro-complessi di Pt(II) con mono-olefine presentano in generale una struttura dinucleare, corrispondente alla formula [PtCl(olefina)(μ-Cl)₂PtCl(olefina)], con i due alcheni coordinati in posizione *trans*; la geometria di coordinazione del Pt(II) è quadrato-planare, coerentemente col suo essere centro a configurazione elettronica d⁸. Rari sono i casi di prodotti mononucleari, anch'essi quadrato-planari e tutti ottenuti a partire dalle specie dinucleari, per trattamento con eccesso di olefina. Tale argomento sarà sviluppato nella sezione di Risultati e Discussione.

Una tipica reazione dei sistemi dinucleari è l'apertura dei ponti ad alogeno da parte di una base di Lewis (reazione I-15), il cui prodotto cinetico è l'isomero *trans*-[PtCl₂L(olefina)].



Questa reazione apre la strada alla sintesi di un buon numero di complessi contenenti due diversi leganti neutri. Per la specie $[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})]_2$, ad esempio, è stata studiata l'apertura dei ponti a cloruro da parte di classiche basi di Lewis quali metanolo (eccesso 1000 : 1) e acetonitrile (eccesso 100:1)²⁴, ottenendo rispettivamente *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})(\text{CH}_3\text{OH})]$ e *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})(\text{CH}_3\text{CN})]$. Nelle strutture a raggi X dei prodotti, è possibile notare come la posizione dell'olefina rispetto al Pt non sia influenzata dal legante in *trans*, con un angolo fra asse del doppio legame e piano di coordinazione del metallo di circa 88-89° in tutti i casi.

Trattando il dimero di Zeise $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ con un singolo equivalente di ammina (rapporto molare Pt/ ammina = 1), si ottengono le specie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{ammina})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. In letteratura sono disponibili numerosi esempi di reazioni con ammoniacca²⁵, ammine alifatiche^{26,27}, piridina²⁸, che evolvono secondo la equazione I-16.



Le olefine coordinate al Pt(II) possono andare incontro a reazioni di sostituzione in presenza di leganti fortemente competitori quali cianuro o fosfine; ad esempio è possibile giungere selettivamente alla specie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ attraverso la sostituzione di etilene coordinato²⁹, come da reazione I-17, che viene condotta per lenta aggiunta di PPh_3 .



I complessi olefinici di Pt(II) sono suscettibili di attacco nucleofilo, anche se la loro suscettività risulta inferiore rispetto agli analoghi di Pd(II): se, infatti, a temperatura ambiente i complessi Pd(II)-etilene reagiscono all'istante con acqua per dare acetaldeide e platino metallico, il sale di Zeise reagisce in maniera analoga con l'acqua solo all'ebollizione, ed in ogni caso circa il 60% dell'etilene non subisce attacco, ma si allontana come gas.³⁰ Una spiegazione avanzata per tale diverso comportamento risiede nel diverso grado di retrodonazione π , che nel platino risulta superiore rispetto al palladio³¹.

Un nucleofilo molto studiato, nel caso di olefine coordinate al platino, e ai metalli della tarda transizione in generale, è costituito dalle ammine³². Fra i possibili percorsi, quello che decorre sul

²⁴ S. Otto, A. Roodt, L.I. Elding "Bridge splitting, kinetics, equilibria and structures of *trans*-biscyclooctene complexes of Platinum (II)", *Dalton Trans.*, **2003**, 12, 2519-2525.

²⁵ S.M. Jørgensen "Constitution of platinum bases" *Zeit. Anorg. Allg. Chem.*, **1900**, 24, 153.

²⁶ J. Chatt "Olefin Co-ordination Compounds. Part I. Discussion of Proposed structures. The System Ethylene-Trimethylborane" *J. Chem. Soc.*, **1949**, 3340.

²⁷ A.R. Brause, F. Kaplan, M. Orchin "Rotation of styrene and *tert*-butylethylene in Pt(II) complexes with 2,4,6-trimethylpyridine" *J. Am. Chem Soc.*, **1967**, 89, 2661.

²⁸ M. Orchin, P.J. Schmidt "Pyridine complexes of platinum(II)", *Inorg Chim., Acta*, **Rev 2**, **1968**, 123-135.

²⁹ C.Y. Hus, B.T. Leshner, M. Orchin "Trans phosphine complexes of platinum(II)chloride" *Inorg. Synthesis*, **1979**, 19, 114-116.

³⁰ J.S. Anderson "Complex compounds of the olefins with metallic salts. Part I" *J. Chem. Soc.*, **1934**, 971

³¹ F.R. Hartley, J.J. Périé "Mechanisms of reactions at square planar metal centers" *Nature*, **1975**, 256, 636.

³² *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol 6, Eds. Pergamon, **1982**, p.664

maggior numero di substrati sembra essere la formazione di un alchil-zwitterione³³; la presenza di un'ammina o di una fosfina terziaria quali leganti ancillari stabilizzano il prodotto di attacco, illustrato nella reazione I-18 (L = base di Lewis) e nella figura I-03

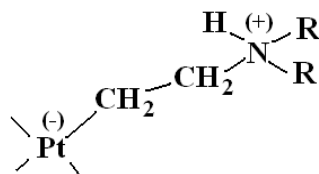
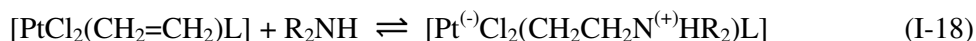


Figura I-03. Alchil-zwitterione ottenuto dall'attacco di un'ammina secondaria sull'etilene coordinato al platino

Il riarrangiamento $\pi \rightarrow \sigma$ da olefina a gruppo alchilico, in seguito all'attacco amminico, decorre tipicamente sui substrati *trans* e per i complessi neutri. E' in genere, una reazione di equilibrio che può essere seguita tramite spettroscopia ¹H NMR, dove assistiamo alla scomparsa delle risonanze dei protoni olefinici ed alla nascita del segnale del metilene in α al platino, caratteristico sia come posizione che come forma; dettagli degli spettri saranno approfonditi nella parte di Risultati e Discussione.

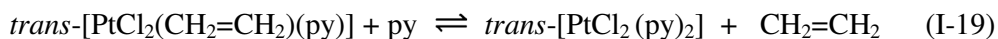
In generale, abbassando la temperatura si ha uno spostamento dell'equilibrio verso destra³⁴, con formazione della specie zwitterionica, ma a parità di temperatura e di sostituenti la posizione dell'equilibrio dipende dall'ammina in gioco. I dati presentati di seguito valgono per L= PPh₃, ammina.

Nel caso di ammine primarie, l'equilibrio risulta spostato a sinistra in misura quasi quantitativa: la formazione di piccolissime quantità di prodotto di attacco è stata osservata solo tramite spettroscopia NMR.

A temperatura ambiente, l'equilibrio risulta spostato a destra solo per ammine alifatiche secondarie di elevata basicità ed ingombro sterico relativamente scarso, quali ad esempio Me₂NH, Et₂NH, Pr₂NH, Bu₂NH, (cicloesil)MeNH, (PhCH₂)MeNH, pirrolidina e piperidina, mentre nessun attacco è stato osservato nel caso di ⁱPr₂NH, ⁱBu₂NH e PhMeNH³⁵.

In ogni caso, trattando il prodotto della reazione I-18 sotto vuoto si ha allontanamento dell'ammina con rigenerazione del legante etilene e spostamento dell'equilibrio a sinistra.

Il caso della piridina, invece, si è rivelato più complesso: a -50 °C è stato osservato l'attacco all'etilene coordinato, come da reazione I-18. A temperature maggiori, però, l'attacco compete con la sostituzione, e per temperature superiori ai -10 °C solo la sostituzione è osservata³⁶ (reazione I-19)



³³ A. Panunzi, A. De Renzi, G. Paiaro "Addition Reactions on Coordinated Olefinic Ligands III. Trans Addition of a Nucleophile to a Platinum(II) Coordinated Simple Olefin" *J. Am Chem Soc.*, **1970**, 92, 3488.

³⁴ I.M. Al-Najjar, M. Green "Nucleophilic attack on olefins coordinated to platinum (II). Part 2" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 1651.

³⁵ D. Hollings, M. Green, D.V. Claridge "Nucleophilic attack on olefins coordinated to platinum" *J. Organomet., Chem.*, **1973**, 54, 399.

³⁶ P.D. Kaplan, P. Schmidt, M. Orchin "Nuclear magnetic resonance evidence for $\pi \rightarrow \sigma$ ligand conversion in platinum(II) complexes" *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 4175.

D'altro canto, trattando a temperatura ambiente in cloroformio il complesso *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)(py)] con piridine sostituite³⁷ è stato riportato l'attacco secondo la reazione I-19 con 4-metilpiridina e con 3,5-dimetilpiridina, ma non con 2,4,6-trimetilpiridina.

Inoltre, una caratteristica comune ad alcune piridine sostituite, è stata la formazione di un complesso pentacoordinato, illustrato in figura I-04.

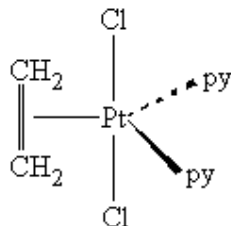
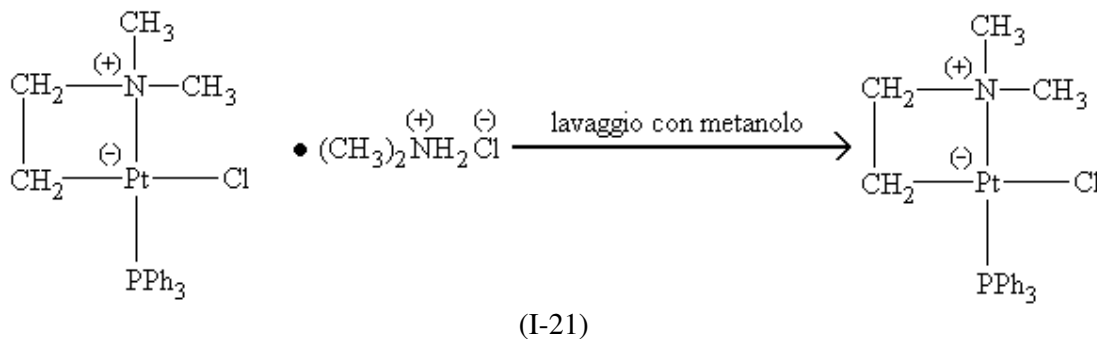
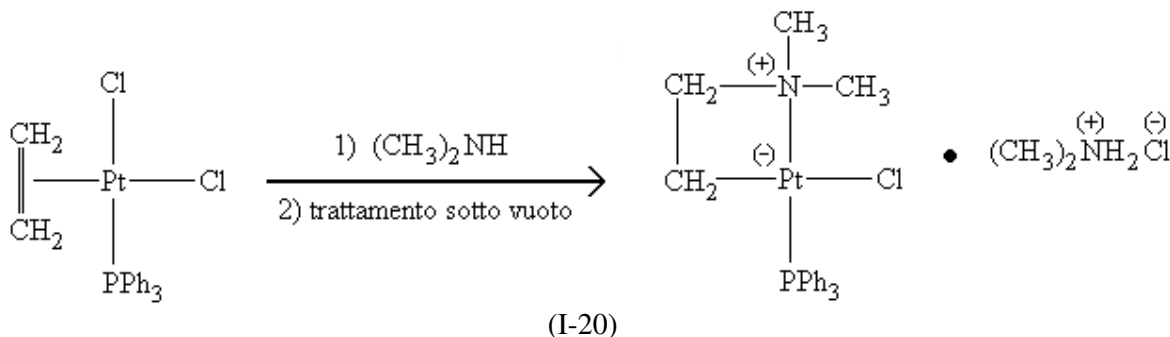


Figura I-04. Complesso pentacoordinato di platino con due piridine

Per i substrati *cis*, al fianco della reazione 1-18 sono stati osservati altri decorsi possibili; ad esempio, facendo reagire *cis*-[PtCl₂(PPh₃)(C₂H₄)] con dietilammina, non solo l'equilibrio di formazione della specie alchil-zwitterionica risulta spostato a destra, ma la reazione procede oltre, con sostituzione di un cloruro in *cis* al gruppo alchilico e formazione di un metallaz-azaciclobutano³⁸, come nella reazione I-20. E' poi possibile separare il composto ciclico dal cloruro di dimetilammonio mediante lavaggio con un solvente polare quale il metanolo (reazione I-21)

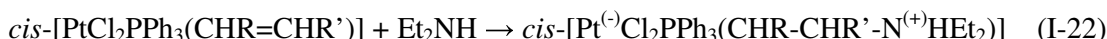


³⁷ G. Natile, L. Maresca, L. Cattalini "Reaction of *trans*-dichloro(ethylene)pyridineplatinum(II) complexes with substituted pyridines and ethylene" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 651.

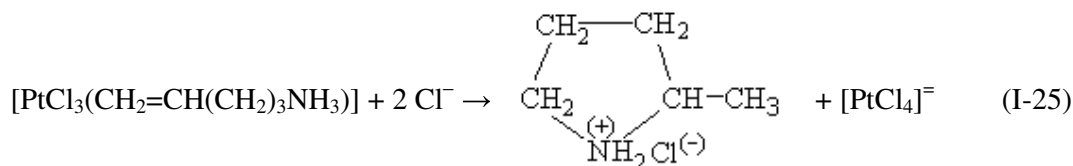
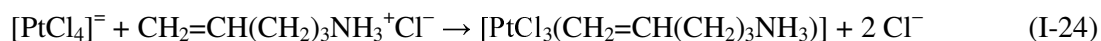
³⁸ I.M. Al-Najjar, M. Green "Platinum complexes containing a four-membered ring" *J. Chem Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 311.

Reazioni analoghe si sono osservate anche per etilene coordinato in *cis* a leganti metossilici³⁹. In generale, la chiusura dell'anello è aiutata dalla presenza di sostituenti ingombrati sull'ammina, sull'olefina coordinata e forse anche sul legante ancillare in *cis*⁴⁰. Al fianco della formazione dell'anello a quattro atomi, infatti, in alcuni casi è stata osservata la sostituzione del cloruro in *cis* all'alchil-zwitterione da parte di un secondo equivalente di ammina.⁴¹

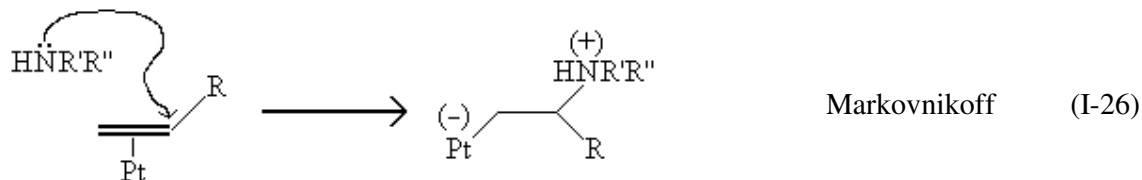
Il trattamento con dietilammina di substrati *cis*, aventi PPh₃ come legante ancillare, ha messo in luce come il decorso venga regolato sia dall'ingombro dell'olefina che dalla temperatura⁴²:: conducendo la reazione a -75 °C, olefine relativamente piccole (etilene, propilene, 1-butene e *cis*-2-butene) hanno subito semplice addizione, reazione I-22, mentre olefine a catena più lunga, (1-esene, 1-ottene, 1-decene) sono state sostituite dall'ammina, reazione I-23. Per questi substrati la sostituzione compete comunque con l'addizione: anche nel caso di olefine con meno di cinque atomi di carbonio si ha sostituzione se la miscela di reazione viene riportata a temperatura ambiente in maniera eccessivamente rapida.



E' interessante infine riportare la reazione di [PtCl₄]⁼ con una ammina che contiene un gruppo R insaturo (4-pentenilammina). Lavorando in soluzione acquosa acida, in condizioni tali che l'ammina sia protonata, si osserva dapprima la coordinazione attraverso il doppio legame (reazione I-24), seguita da un attacco nucleofilo intramolecolare con liberazione di cloruro di 2-metilpirrolidinio e rigenerazione del [PtCl₄]⁼ (reazione I-25)⁴³. La reazione è stata monitorata mediante NMR: a 60 °C ed in soluzione acquosa a pH=2 il ciclo decorre nel giro di 6 giorni; per 6-esenilammina e per 3-butenilammina è stata osservata solo la coordinazione mediante il doppio legame, senza nessun successivo attacco.



Per olefine asimmetriche, l'attacco da parte dell'ammina potrebbe potenzialmente avvenire secondo Markovnikoff oppure in maniera anti-Markovnikoff. (reazioni I-26 ed I-27)



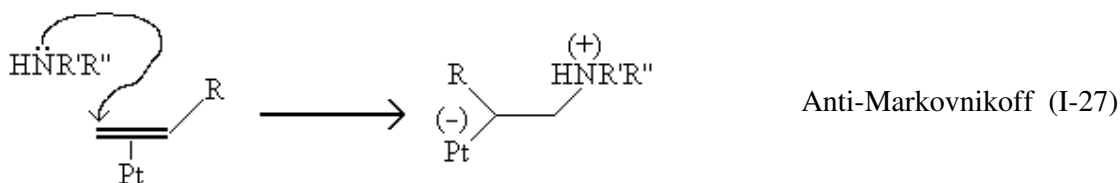
³⁹ I.M. Al-Najjar, M. Green., J.K.K. Sarnhan, I.M. Ismail, P.J. Sadler "Multinuclear N.M.R. Studies on Cyclic Platinum Complexes" *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 44, L187.

⁴⁰ M. Green., J.K.K. Sarnhan, I.M. Al-Najjar "Neighboring Group Effects on the Stability of Azaplatinacyclobutane rings in (2-Aminoethyl)platinum(II) Compounds" *Organometallics*, **1984**, 3, 520.

⁴¹ M. Green, J. K.K. Sarnhan" Neutral and Cationic η -Ethene and σ (Ammonio)-ethanide Complexes of Platinum(II)", *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, 45, L31.

⁴² R.Pryadun, D. Sukumaran, R. Bogadi, J.D. Atwood "Amine attack on coordinated alkenes: an interconversion from anti-Markovnikoff to Markovnikoff products" *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 12414.

⁴³ J. Ambuhl, P.S. Pregosin, L.M. Venanzi, G. Ughetto, L. Zambonelli "Platinum promoted cyclization of 4-pentenyl amine" *Angew. Chem Int. Ed Engl*, **1975**, 14, 369.



In pratica, per i substrati *cis*-[PtCl₂PPh₃(olefina)] citati in precedenza⁴² (olefina = etilene, propilene, 1-butene) si osserva sempre un prodotto secondo Markovnikoff, con attacco amminico sul carbonio maggiormente sostituito; nel tempo, nel giro di mesi, i prodotti tendono a convertirsi in un prodotto anti-Markovnikoff. Anche per il sistema cationico illustrato in figura I-05 (olefina = stirene, propilene) è stato osservato come l'attacco con dimetil- o dietilammina proceda secondo Markovnikoff; nel caso di olefina = stirene, però, i prodotti si convertono rapidamente a specie anti-Markovnikoff⁴⁴. L'aggiunta di KOH causa la sostituzione del cloruro, con formazione di un anello in maniera analoga alla reazione I-20; ciò fa ipotizzare che anche nel caso dei derivati di *cis*-[PtCl₂PPh₃(olefina)] si possa formare un ciclo in grado di bloccare la conversione.

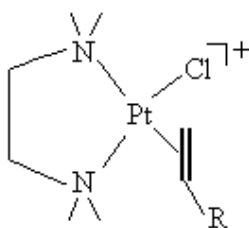


Figura I-05. Il complesso cationico di platino(II) con un legante chelante su cui sono stati condotti gli attacchi nucleofili con dietil- o dimetilammina.

Complessi di Pt(II) con nitrili

Come accennato in precedenza, i nitrili coordinati ai metalli di transizione possono andare incontro sia a reazioni di sostituzione che di attacco nucleofilico.

La coordinazione a metalli in stati di ossidazione medi o alti attiva i leganti nitrilici verso attacchi da parte di specie nucleofile⁴⁵; l'attivazione è migliore per metalli per i quali la retrodonazione π , già di per sé generalmente poco importante nel legame metallo-nitrile, risulta scarsa. L'attacco avviene sull'atomo di carbonio insaturo, con formazione di nuovi legami C–Y, dove Y = H, C, N, O, P, S... e può costituire, in alcuni casi, una valida alternativa a cammini sintetici di minore efficacia non coadiuvati da ioni metallici.

Tipici nucleofili sono alcoli e ammine per dare rispettivamente imminoeteri ed ammidine; questa reattività è stata ampiamente studiata nell'ultimo quarto del secolo scorso.^{46, 47}

I primi studi sulla reazione di idrolisi alcalina di complessi nitrilici di platino avevano portato all'ottenimento di miscele di composizione spesso oscura, note come *platinblau*^{48, 49}. In tempi

⁴⁴ G. Lorusso, N.G. Di Masi, L. Maresca, C. Pacifico, G. Natile "Markovnikov versus anti-Markovnikov selectivity in the amination of terminal olefins coordinated to platinum(II)" *Inorg. Chem. Comm.*, **2006**, 9, 500.

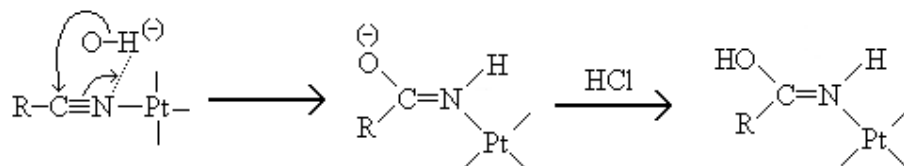
⁴⁵ A.J.L. Pombeiro, V.Y. Kukushkin "Chapter 1.34 :Reactivity of coordinated nitriles" *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **2004**, vol 1, Elsevier – Pergamon Press.

⁴⁶ R.A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani "Reactions of transition metal coordinated nitriles" *Coord Chem. Rev.*, **1996**, 147, 299-338 e riferimenti ivi contenuti.

⁴⁷ V.Y. Kukushkin, A.J.L Pombeiro "Additions to metal-activated organonitriles" *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1771-1802.

recenti la natura dei prodotti è stata chiarita: si tratta di complessi del platino con il legante ammidato in forma enolica, secondo la reazione schematizzata in I-28. Il successivo trattamento di questi derivati con HCl porta a protonazione dell'ossigeno trasformando il legante ammidato in una amide, coordinata in forma enolica attraverso l'atomo di azoto.⁵⁰

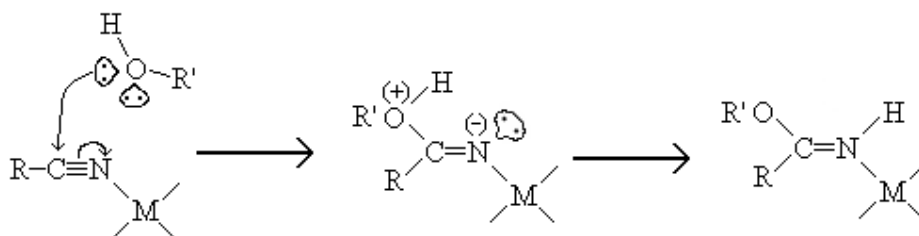
(I-28)



La reazione è stata condotta su $K[PtCl_3(RCN)]$, *cis*- $[PtCl_2(RCN)_2]$ e *trans*- $[PtCl_2(RCN)_2]$, con R = ^tBu, Me, Ph. Il primo passaggio è stato condotto in una miscela di diclorometano e metanolo, basificando con KOH, con precipitazione dell'intermedio come sale potassico; il secondo passaggio è stato condotto in acqua. I prodotti sono stati caratterizzati anche attraverso diffrazione di raggi X.⁵¹

Anche l'attacco nucleofilo da parte di alcoli a nitrili coordinati a Pt, Pd, Ir, Rh procede sul carbonio insaturo e la reazione conduce, di norma, alla formazione di immينو-esteri.

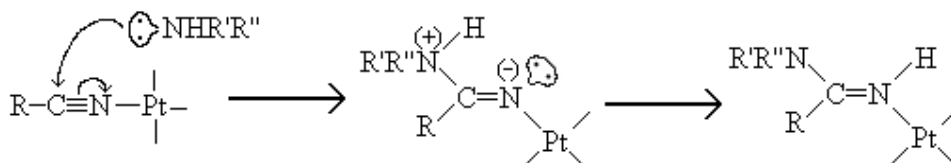
(I-29)



Tale attacco non risulta essere reversibile, ed il prodotto risulta stabile per trattamento sotto vuoto. In alcuni casi i leganti ottenuti possono essere facilmente liberati⁴⁵.

I complessi nitrilici di Pt(II) possono subire attacco nucleofilo da parte di ammine, generando specie ammidiniche; anche in questo caso l'attacco non è reversibile ed anche per prolungato trattamento sotto vuoto il complesso ammidinico risulta stabile.

(I-30)



⁴⁸ K. A. Hofmann, G. Bugge, "Vergleich der Nitrile und Isonitrile im Verhalten gegen Metallsalze, ein Beitrag zur Konstitution der Doppelcyanide" *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **1907**, 1772-1778.

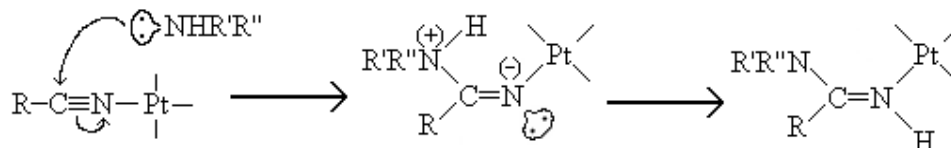
⁴⁹ R.D. Gillard, G. Wilkinson "Platinum Blue and related complexes" *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2835.

⁵⁰ R. Cini, F.P. Fanizzi, F.P. Intini, L. Maresca, G. Natile "Platinum amides from platinum nitriles: X-ray crystal structures of the unbridged dinuclear compounds bis[bis(1-imino-1-hydroxy-2,2-dimethylpropane)dichloroplatinum(II)] and bis[bis(1-imino-1-hydroxy-2,2-dimethylpropane)(1-amino-1-oxo-2,2-dimethylpropane)dichloroplatinum(II)]" *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 5123.

⁵¹ R. Cini, F.P. Panizzi, F.P. Intini, C. Pacifico, G. Natile "Platinum amides from platinum nitriles: x-ray crystal structure of *trans*-dichloro-bis(1-imino-1-hydroxy-2,2-dimethylpropane) platinum (II)" *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 264, 279.

Il secondo passaggio della reazione I-30, ossia la cattura del protone amminico da parte dell'azoto in α al Pt può avvenire sia con meccanismo *sin* e relativa formazione dell'isomero *E*, come riportato nella reazione I-30, che con meccanismo *anti* e successiva formazione dell'isomero *Z*, come riportato nella reazione I-31.

(I-31)



Della specie $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ è nota la reattività di entrambi gli isomeri geometrici verso ammine alifatiche primarie e secondarie RNH_2 ed R_2NH dove $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$.^{52, 53}; è altresì nota la reattività dell'isomero *trans* verso ammoniaca⁵⁴.

Il complesso bis-nitrilico *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ reagisce con un eccesso molare 5 : 1 di ammine primarie alifatiche RNH_2 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^t$) a -10°C in CH_2Cl_2 generando in alte rese i derivati bisammidinici *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{HN}=\text{C}(\text{NHR}')\text{CH}_3)_2]$ dove entrambe le amidine hanno configurazione *Z*. Tali derivati sono stati caratterizzati da analisi elementare, IR, ^1H NMR e ^{13}C NMR.

Lo spettro IR presenta vibrazioni di stiramento N–H del gruppo Pt–N–H del legante ammidinico intorno ai 3300 cm^{-1} , mentre le vibrazioni di stiramento N–H dovute al frammento $\text{N}=\text{C}(\text{NHR}')$ si trovano a numeri d'onda tra $3250 - 3200\text{ cm}^{-1}$, indice di un possibile legame a idrogeno intramolecolare tra gli atomi di azoto di questi gruppi e l'atomo di cloro (figura I-06).

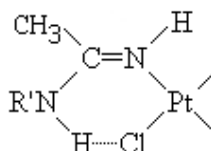


Figura I-06. Ammidina derivata dall'attacco su un nitrile da parte di un'ammina primaria, di configurazione *E* rispetto al doppio legame $\text{C}=\text{N}$; è evidenziata la presenza del legame a idrogeno $\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$.

La presenza di tale legame è evidente nella struttura cristallina della specie, risolta tramite diffrazione di raggi X. L'assorbimento dovuto allo stiramento $\text{C}=\text{N}$ è situato nella zona fra 1625 e 1644 cm^{-1} , mentre gli stiramenti $\text{Pt}-\text{Cl}$ si trovano a $300-330\text{ cm}^{-1}$.

Per quanto riguarda gli spettri ^1H NMR, il gruppo metilico presente sul carbonio ammidinico e derivante dall'acetonitrile risuona fra 2,04 e 2,28 ppm, circa 0,5 ppm sotto i relativi isomeri *E* (vedere più avanti). Tale differenza può essere attribuita al maggiore effetto schermante del metallo sui protoni di tale metile nella forma *E* rispetto a quella *Z* a causa della diversa distanza che si viene a creare fra l'atomo di platino e tali protoni nelle due differenti posizioni (figura I-07).

⁵² U. Belluco, F. Benetollo, R. Bertani, G. Bombieri, R.A. Michelin, M. Mozzon, A.J.L. Pombeiro, F. Costa Guedes da Silva "Stereochemical investigation of the addition of primary and secondary aliphatic amines to the nitrile complexes *cis*- and *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCMe})_2]$. X-ray structures of the amidine complexes *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{Pr}^i)_2(\text{Z}-\text{N}(\text{H})=\text{C}(\text{NHR}')\text{Me})]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCMe})(\text{E}-\text{N}(\text{H})=\text{C}(\text{NMeBu}^t)\text{Me})]$ " *Inorg Chim Acta*, **2002**, 330, 229.

⁵³ R. Bertani, D. Catanese, R.A. Michelin, M. Mozzon, G. Bandoli, A. Dolmella "Reactions of platinum(II)-nitrile complexes with amines. Synthesis, characterization and X-ray structure of the platinum(II)-amidine complex *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{Z}-\text{N}(\text{H})=\text{C}(\text{NHMe})\text{Me})_2]$ " *Inorg. Chem. Comm.*, **2000**, 3, 16.

⁵⁴ G. Natile, F.P. Intini, R. Bertani, R.A. Michelin, M. Mozzon, S. Mazzega Sbovata, A. Venzo, R. Seraglia "Synthesis and characterisation of the amidine complexes *trans*- $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)\text{R})_2]\text{Cl}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$) derived from addition of NH_3 to the coordinated nitriles in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NCR})_2]$ " *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2121.



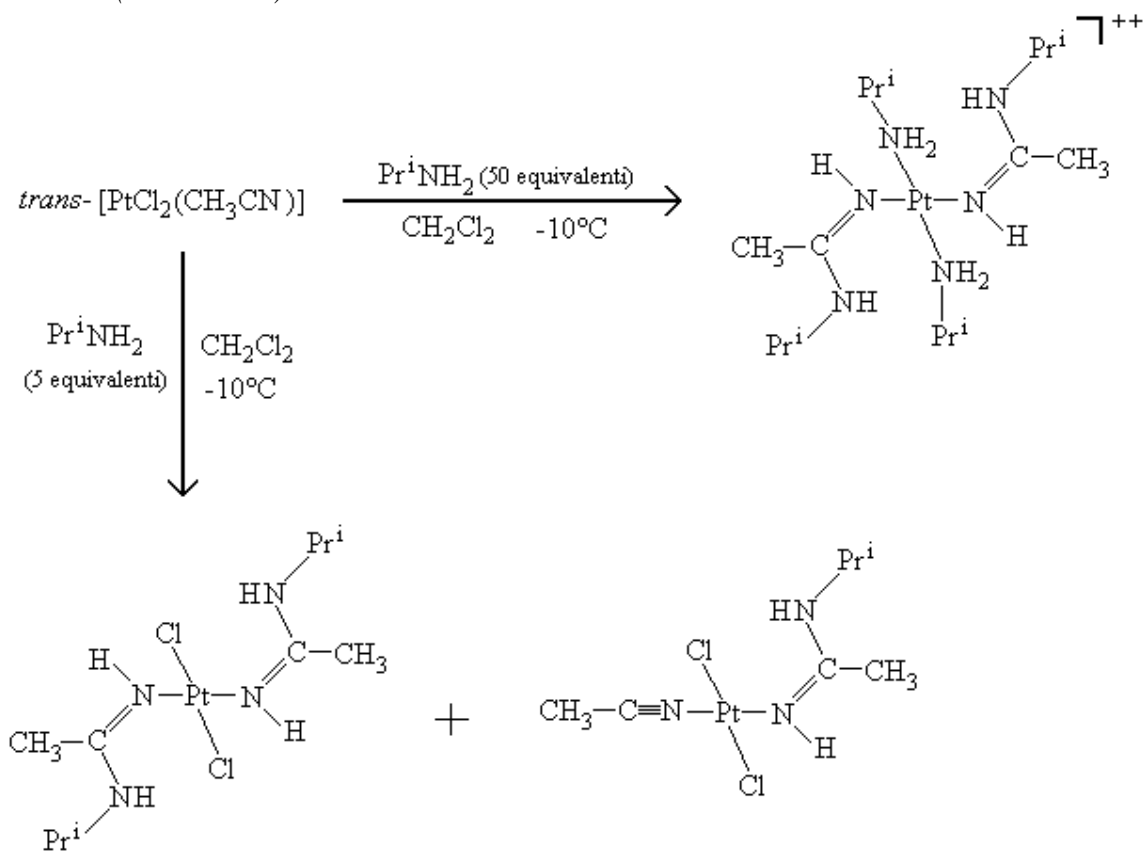
Figura I-07. Ammidine di conformazione E o Z coordinate al platino

Anche il complesso *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] reagisce con le ammine primarie nelle stesse condizioni in maniera analoga, generando il derivato *trans* bisammidinico di configurazione Z. Per ottenere la specie *trans*-[PtCl₂(HN=C(NHR)CH₃)₂] sono sufficienti 5 equivalenti di ammina per la metilammina, mentre 50 equivalenti sono necessari nel caso di etilammina e terbutilammina. Operando invece con un singolo equivalente di MeNH₂, EtNH₂ e Bu^tNH₂ si ottiene il derivato mono-ammidinico *trans*-[PtCl₂(CH₃CN) (Z-HN=C(NHR)CH₃)].

Le caratteristiche spettroscopiche IR ed NMR del derivato bisammidinico *trans* sono analoghe a quelle del *cis*.

Anche facendo reagire il complesso *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] con PrⁱNH₂, i prodotti ottenuti dipendono dal rapporto ammina/platino, ed in questo caso è addirittura possibile ottenere sostituzione del legante cloruro, come riportato nello schema qui sotto.

(schema I-03)



Se 5 equivalenti di isopropilammina conducono ad una miscela contenente il prodotto monoammidinico e quello bisammidinico, 50 equivalenti portano oltre che all'attacco ad entrambi i

leganti nitrilici coordinati, anche alla sostituzione dei leganti cloruro da parte dell'ammina, con formazione del complesso cationico illustrato nello schema I-03.

La reazione di *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] e *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] con le ammine secondarie risulta influenzata anche da fattori sterici. Nel caso della reazione di dimetilammina con *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)₂], un eccesso molare di 5 equivalenti, a -10 °C in CH₂Cl₂, conduce alla formazione del derivato bisammidinico. A differenza delle ammine primarie è stata notata la formazione specifica dell'isomero *E*. Nel caso della dietilammina è necessario un largo eccesso per giungere alla formazione del derivato bisammidinico sia nel caso del substrato *cis* che di quello *trans*, sempre di configurazione *E* su entrambe le ammidine.

La reazione del complesso *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] con un singolo equivalente di Me₂NH, MeEtNH e Et₂NH conduce alla formazione del derivato monoammidinico *trans*-PtCl₂(CH₃CN)(*E*-HN=C(NR'R'')CH₃); i derivati bisammidinici corrispondenti sono osservati solo lavorando in largo eccesso di ammina.

Facendo reagire il complesso *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] con 5 equivalenti di R(CH₃)NH nelle stesse condizioni, con R = Et, Bu^t, si ottengono le specie monoammidiniche corrispondenti, *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(*E*-HN=C(NMeR)CH₃)]. Un eccesso di 50 equivalenti conduce alla specie bisammidinica solo nel caso di R = Et, ma non nel caso di R = Bu^t.

La reazione del complesso *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] con MePrⁱNH si è rivelata analoga a quella con MeEtNH, con formazione della specie bisammidinica solo con almeno 50 equivalenti di ammina introdotta.

In ogni caso, tutti i derivati ammidinici di ammine secondarie mostrano una configurazione *E*, individuabile sia dalla posizione del segnale dovuto ai protoni del metile ex nitrilico negli spettri ¹H NMR, che cade fra 2,55 e 2,71 ppm, sia dalla risoluzione delle strutture dei complessi per diffrazione di raggi X. Le vibrazioni C=N di queste ammidine sono responsabili di assorbimenti a 1590-1610 cm⁻¹, a numeri d'onda più bassi di una trentina di cm⁻¹ rispetto agli assorbimenti osservati per i complessi contenenti gli isomeri *Z*; le vibrazioni dovute agli stiramenti N-H dei frammenti Pt-N-H, inoltre, cadono a 3300-3400 cm⁻¹ e gli stiramenti Pt-Cl fra i 300 ed i 350 cm⁻¹.

La configurazione *E* o *Z* dell'ammidina è dunque legata alla presenza di un atomo di idrogeno legato all'azoto amminico dell'ammidina: le ammine primarie conducono esclusivamente a isomeri *Z* e le secondarie a isomeri *E*. Una possibile spiegazione di questa differenza di reattività risiede nella formazione, per le ammidine derivate da ammine primarie, di un anello a 6 termini in seguito ad un legame a idrogeno intramolecolare (figura I-06): tale legame si viene a creare fra gli atomi di cloro coordinati al platino ed il protone amminico del gruppo NHR legato al carbonio ammidinico. Come detto sopra, la presenza di questo legame è stata osservata nelle strutture cristalline e trova conferma nella posizione delle vibrazioni di stiramento N-H osservate negli spettri IR eseguiti in soluzione.

Studi meccanicistici⁵⁵ hanno messo in evidenza come l'isomero *E* sia favorito dal punto di vista cinetico, ed infatti assistiamo alla sua formazione in tutti i casi in cui non è possibile formare il legame a idrogeno fra cloro e protone amminico, ossia per le ammine secondarie.

Trattando invece *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)₂] con ammoniaca sempre nelle medesime condizioni di lavoro (soluzioni in CH₂Cl₂ a -10 °C), oltre all'attacco sui nitrili si assiste a sostituzione di un legante cloruro, con formazione della specie *trans*-[PtCl(NH₃)((HN=C(NH₂)CH₃)₂)Cl].⁴²

Se i substrati contenenti acetonitrile sono stati indagati efficacemente, con risultati chiari ed i prodotti sono stati ben caratterizzati, i substrati di benzonitrile mostrano un comportamento più

⁵⁵ P. Uguagliati, U. Belluco, R.A. Michelin, P. Guerriero "Reactions of coordinated nitriles. I. Mechanism of formation of amidino complexes by attack of primary anilines on Pt(II) ortho-cyanobenzyl complexes" *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 81, 61.

complesso e le indagini hanno coinvolto solo ammine primarie. I risultati preliminari ⁵⁶ mostrano la formazione di miscele contenenti sia prodotti di sostituzione che di addizione, che danno luogo alla formazione di olii intrattabili.

Complessi carbonilici di platino (II)

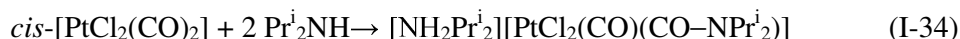
Uno dei campi di reattività maggiormente studiati per i carbonili di platino (II) è costituito dal comportamento esibito nei confronti di nucleofili⁵⁷. Per quanto riguarda gli alogeno carbonili neutri i nucleofili possono reagire secondo due cammini: sostituzione del CO (reazione I-32) oppure attacco nucleofilico sul gruppo carbonilico (reazione I-33)



Dove L = legante generico e Nu = nucleofilo ; in questa sezione saranno approfondite le reazioni di attacco nucleofilico.

E' stato suggerito che la possibilità di attacco nucleofilico sul carbonile coordinato possa essere prevista sulla base della costante di forza associata allo stiramento del legame CO⁵⁸: i carbonili aventi tale costante superiore a $17,2 \times 10^8 \text{ N } \text{\AA}^{-1}$ sono suscettibili di attacco sul carbonio. Si ritiene infatti che tale costante misuri il grado di retrodonazione dal metallo al legante CO e che sia tanto più alta quanto più basso è il livello di retrodonazione: valori alti di questa costante corrispondono quindi ad una frazione di carica positiva presente sull'atomo di carbonio relativamente alta. Come detto all'inizio dell'Introduzione, il legame M–CO si fonda su di una donazione σ dal doppietto elettronico non condiviso sull'atomo di carbonio ad un orbitale vuoto del metallo, accompagnata da una retrodonazione π da un orbitale d pieno del metallo verso un orbitale π^* del legame C≡O (figura I-01). Maggiore è l'effetto di retrodonazione, più indebolito risulta il legame C≡O, con conseguente abbassamento della costante di forza: un valore elevato di tale costante indica quindi una minore retrodonazione, con conseguente minore densità elettronica sull'orbitale π^* e, pertanto, una maggiore tendenza dell'atomo di carbonio a subire attacchi nucleofilici.

Una conferma sperimentale di ciò, è costituita da *cis*-[PtCl₂(CO)₂], avente due bande vibrazionali CO posizionate rispettivamente a 2168 e 2127 cm⁻¹, corrispondenti a costanti di stiramento pari a, rispettivamente, $19,01 \times 10^{-8}$ e $18,3 \times 10^{-8} \text{ N } \text{\AA}^{-1}$. Esso reagisce con diisopropilammina, generando il complesso carbamoilico⁵⁹, secondo la reazione I-34.



I leganti carbamoilici coordinati a metalli presentano bande intense intorno ai 1500–1600cm⁻¹; ad esempio il prodotto di reazione I-31 è caratterizzato da una banda a 1550 cm⁻¹; come nel caso dei prodotti carbonilici, la formazione di specie carbamoiliche può essere facilmente seguita mediante spettroscopia IR.

⁵⁶ C.A. Amodio, K.B. Nolan "Reactions of Coordinates Nitriles. Nucleophilic Attack by Amines on *cis*-Dichlorobisbenzonitrileplatinum(II)" *Inorg Chim Acta*, **1986**, 113, 27-30.

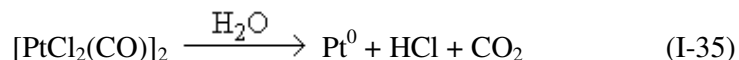
⁵⁷ *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol 6, cap 39, Pergamon Press, **1982**.

⁵⁸ J. Browning, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, N.W. Hurst, L.G. Mallinson, M. Murray "Preparation and vibrational spectra of tetra-*n*-propylammonium carbonyldichloro-organoplatinate (II) salts" *J. Chem Soc. Dalton Trans*, **1978**, 872.

⁵⁹ D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, G. Pelizzi "The reaction of nucleophiles with *cis*-PtCl₂(CO)₂ 1. Crystal and molecular structure of the carbamoyl complex derived from the reaction with diisopropylamine" *Inorg Chem*, **1979**, 18, 1165.

La struttura del prodotto carbamoilico della reazione I-31 è stata confermata da misure di diffrazione di raggi X su cristallo singolo. Il gruppo carbamoilico è praticamente planare e questa disposizione spaziale indica che sia l'atomo di carbonio che quello di azoto presentano una ibridazione sp^2 . Il gruppo giace su di un piano quasi perpendicolare (88°) rispetto al piano di coordinazione del platino.

Occorre infine ricordare come i complessi carbonilici di platino(II) siano, in genere, specie altamente sensibili all'umidità: possono reagire con acqua con formazione di CO_2 e riduzione del metallo⁶⁰ (reazione I-35), anche se in alcuni casi la reazione porta a miscele di prodotti: per esempio operando in toluene con la quantità stechiometrica di acqua si osserva parziale riduzione a platino(0) accompagnata dalla formazione di composti di platino(I) e del complesso carbonilico anionico $[PtCl_3(CO)]^-$. Questo decorso è dovuto probabilmente a sequestro di H_2O da parte di HCl .



Le specie carboniliche di platino(II) risultano sensibili all'umidità, ma con decorsi differenti; in particolare la loro resistenza all'idrolisi diminuisce nella sequenza $[PtX_3(CO)]^- > [PtX_2(CO)]_2 > [PtX_2(CO)_2]^{61}$, dove X indica un alogeno generico ed i cloro-carbonili risultano più sensibili dei bromo-carbonili a loro volta più sensibili degli iodo-carbonili. Vista la notevole facilità con cui la reazione di idrolisi decorre, è necessario trattare i composti alogenocarbonilici di platino in atmosfera rigorosamente anidra, soprattutto se nell'ambiente di reazione sono presenti basi di Brønsted-Lowry, in grado di accettare il protone del cloruro di idrogeno, spostando l'equilibrio della reazione a destra.

⁶⁰ T. Theophanides, P.C. Kong "Platinum Carbonyl Complexes" *Inorg Chim. Acta*, **1971**, 5, 485.

⁶¹ F. Calderazzo in "*Halogen Chemistry*", Gutmann Edt, Academic Press, London, **1967**, vol 3, 383.

Scopo della tesi

Nell'ambito degli studi sistematici su attacchi da parte di nucleofili a leganti insaturi coordinati, sono di interesse sistemi contenenti due diversi leganti insaturi. Nel presente lavoro di tesi l'attenzione è stata rivolta a complessi di platino(II) del tipo $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$.

In particolare risulta interessante studiare la chemio- e la regio-selettività della reazione: un nucleofilo, introdotto in rapporto molare 1 rispetto al platino, può potenzialmente sostituire o attaccare uno o più leganti. I risultati saranno influenzati dalla lability dei leganti, oppure dalla loro attivazione, per coordinazione al metallo, rispetto all'attacco nucleofilo.

Il primo passo necessario in questa ricerca è costituito dalla sintesi dei precursori. Trattandosi di complessi quadrati del tipo $\text{MX}_2\text{LL}'$, abbiamo due isomeri geometrici (*cis* e *trans*) che possono mostrare diversa reattività. Si pone quindi il problema della loro sintesi specifica o della loro separazione. Questo comporta la necessità di perfezionare i metodi di sintesi riportati in letteratura o, qualora sia necessario, di elaborarne di nuovi.

Un buon prodotto di partenza per la sintesi dei precursori da noi scelti è il complesso dinucleare $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$: è dunque necessario indagare la sua reattività verso i leganti insaturi di interesse.

I leganti scelti per lo studio sono stati etilene, 1-ottene, cicloesene, propionitrile, acetonitrile e monossido di carbonio.

La scelta dell'etilene è stata dettata dal fatto che esso costituisce l'alchene più semplice; sono poi stati scelti un'olefina ciclica ed una lineare a catena abbastanza lunga. Il nitrile più semplice è l'acetonitrile; nel presente lavoro si è scelto di affiancare alle prove condotte sull'acetonitrile anche quelle con il propionitrile per cercare di comprendere se un allungamento, seppur minimo, della catena alifatica conducesse ad una differenza di reattività.

Allo scopo di giungere alla sintesi di prodotti insaturi è dunque necessario approfondire la conoscenza della competizione fra più leganti insaturi, integrando i dati già noti per CO/olefine e per CO/nitrili con il caso delle olefine/nitrili.

Una volta tracciato un quadro della sintesi e delle competizioni fra diversi leganti insaturi, si può dunque procedere alle prove di attacchi nucleofili. Il nucleofilo scelto è stato un'ammina secondaria, la dietilammina. In letteratura sono poi presenti altri esempi di attacchi da parte di dietilammina, pertanto risulta possibile confrontare i risultati dei vari casi.

Nel caso dei sistemi $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, è nota in letteratura la sintesi delle specie *cis* e *trans* per $\text{R} = \text{Me}$; la sintesi della specie *cis*, però, presenta basse rese ed è auspicabile cercare di migliorarla. Una volta giunti ad avere gli isomeri $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ con buona purezza isomerica, si può procedere al trattamento di tali substrati con dietilammina, in modo da verificare quale dei due leganti sia più reattivo. Le reazioni attese sono di attacco o di sostituzione, con un ventaglio di prodotti ottenibili.

Altra classe importante di substrati è costituita dalle specie $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{olefina})]$: la loro sintesi a partire da specie carboniliche è stata precedentemente descritta da prove svolte nei nostri laboratori; nel corso della presente tesi si cercherà di giungere alla loro sintesi partendo da specie olefiniche.

Anche in questo caso, gli esiti del trattamento di questi complessi con dietilammina possono essere sostituzione o attacco su uno o entrambi i leganti.

Le varie reazioni saranno monitorate ed i vari prodotti caratterizzati mediante spettroscopia IR ed NMR (^1H , ^{13}C , ^{195}Pt), confrontando, dove possibile, i risultati ottenuti con quelli di letteratura. In particolare, i derivati carbonilici ben si prestano ad essere indagati mediante spettroscopia IR, vista l'intensità delle bande di assorbimento del CO coordinato, mentre i derivati olefinici presentano segnali caratteristici nello spettro ^1H NMR, utilizzabili a scopo analitico.

La spettroscopia ^{195}Pt NMR costituirà inoltre un'utile tecnica di indagine: i tempi di acquisizione di un singolo spettro sono relativamente lunghi (anche parecchie ore), ma lo spettro è in grado di individuare le specie di platino direttamente nelle miscele di reazione, dato che il solvente non interferisce.

Risultati e discussione

Parte prima. I complessi Pt(II)-olefina

I complessi olefinici di Pt(II) hanno giocato un ruolo importante nella storia della Chimica dei composti organometallici dei metalli di transizione: infatti il primo complesso ad essere sintetizzato fu proprio un complesso olefinico di Pt(II), $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, preparato nel 1830 dal chimico danese W.C. Zeise.

Solubilizzando “ $PtCl_4$ ” in alcool etilico, riscaldando e trattando il residuo con KCl, Zeise ottenne dei cristalli gialli lucenti; un prodotto nominato “*sal kalico-platinicus inflammabilis*”, di formula bruta $PtCl_2C_2H_4 \cdot KCl$ e in grado di liberare etilene per riscaldamento⁶².

La pubblicazione dell’articolo suscitò una viva controversia; in particolare J. von Liebig, autore di numerosi metodi per determinare la composizione elementare di composti organici, criticò aspramente i risultati di Zeise, sostenendo che il nuovo composto dovesse contenere ossigeno⁶³.

I risultati del chimico danese furono però confermati dapprima nel 1861 con nuove e più approfondite analisi⁶⁴, e successivamente nel 1868 con la sintesi di analoghe specie contenenti propilene e amilene⁶⁵; purtroppo Zeise non poté assistere a tali conferme, essendo morto nel 1847.

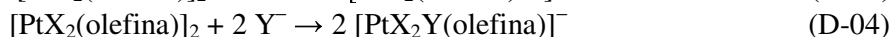
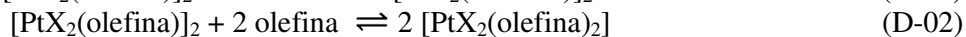
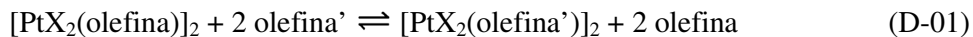
Durante il presente lavoro di tesi, complessi olefinici di Pt(II) sono stati utilizzati come precursori: è stato pertanto condotto uno studio preliminare sulla sintesi e sulla caratterizzazione di alcuni complessi contenenti etilene, cicloesene ed 1-ottene.

I complessi delle olefine con metalli di transizione costituiscono una famiglia di composti assai numerosa; per quanto riguarda gli alogeno-olefino complessi di platino(II), essi sono stati catalogati in cinque classi principali⁶⁶:

- 1) complessi dinucleari $[PtX_2(olefina)]_2$
- 2) complessi mononucleari $[PtX_2(olefina)_2]$
- 3) complessi anionici $[PtX_3(olefina)]^-$
- 4) complessi cationici con eteroleganti $[PtX(olefina)LL']^+$
- 5) complessi mononucleari neutri con eteroleganti $[PtX_2(olefina)L]$

In tutti questi complessi olefinici il metallo mostra coordinazione quadrato-planare, tipica degli ioni metallici della seconda e della terza serie di transizione di configurazione elettronica d^8 ; in singoli casi specifici tale geometria può risultare leggermente deformata qualora siano presenti leganti particolarmente ingombranti.

In letteratura sono descritte numerose reazioni di interconversione fra composti delle varie classi; una tecnica standard di sintesi di prodotti delle classi 2-5 consiste nella sintesi di un precursore della classe 1 che viene poi convertito nei prodotti finali desiderati attraverso reazioni di sostituzione e/o di apertura di ponte ad alogeno, come nelle reazioni riportate qui sotto.



⁶² W.C. Zeise “De chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio” *Annual Chronicle of the University of Copenhagen*, **1830**.

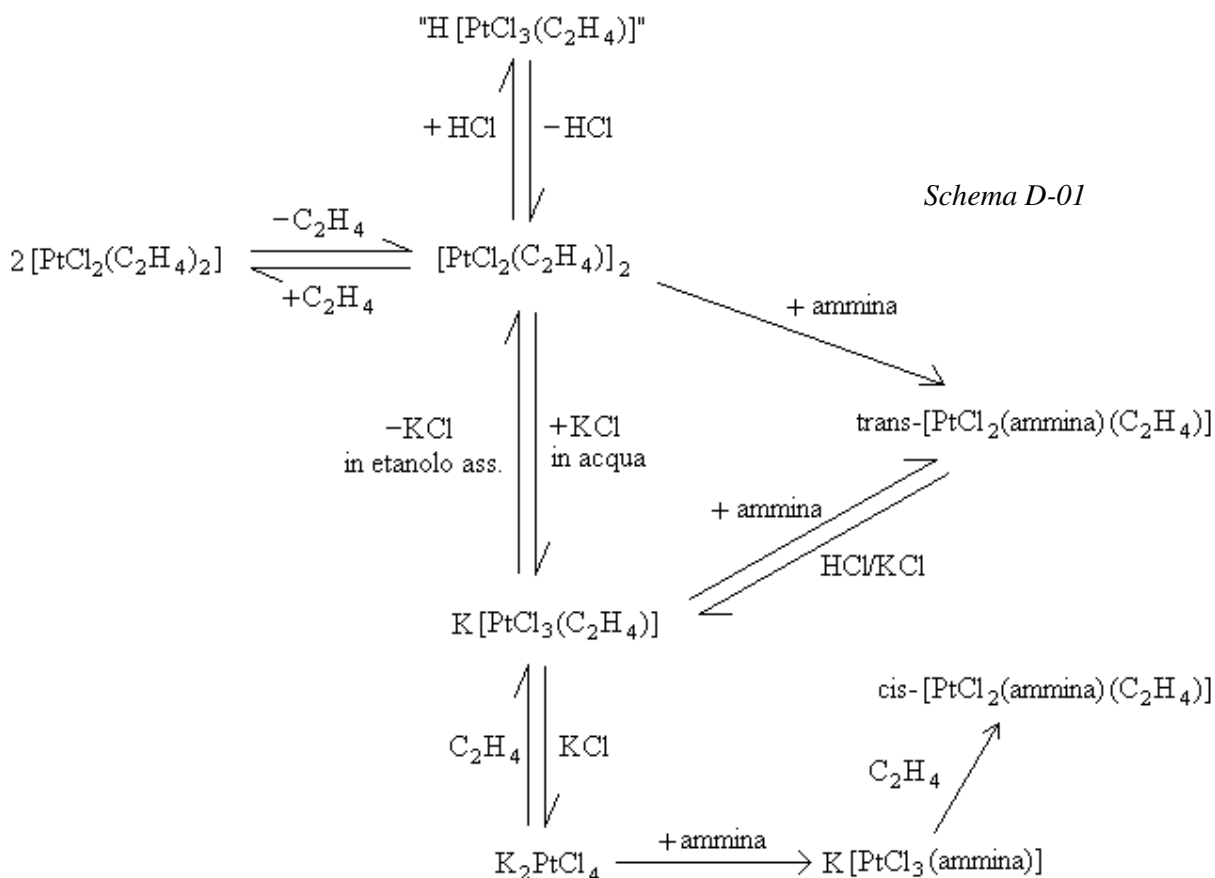
⁶³ J.B Dumas, J. Liebig *Compt. rendus.*, **1837**, 5, 567.

⁶⁴ J.P. Griess, C.A. Martius *Compt rendus.*, **1861**, 53, 922.

⁶⁵ K. Birnbaum *Ann Chem (Liebig)*, **1868**, 145, 67.

⁶⁶ M. Herberhold “Metal π -complexes, volume II, part I”, cap IV, sez 5-B; *Elsevier Publishing Company*, **1972**.

Lo schema D-01 riassume le relazioni fra i vari composti, per il caso di olefina = etilene, secondo i dati riportati da Herberhold ⁶⁶.



Schema D-01: interconversioni fra i principali derivati di etilene di Pt(II)

I complessi di tipo $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})]_2$ sono stati indagati per oltre un secolo, ma è a partire dagli anni '50 del secolo scorso che i vari metodi di sintesi hanno iniziato ad essere catalogati sistematicamente. Per gli alcheni a basso numero di atomi di carbonio si procede per sintesi diretta, mentre per gli alcheni superiori la strada migliore è spesso costituita dalla preparazione di un precursore del tipo $[\text{PtX}_2(\text{olefina})]_2$, dove olefina = olefina volatile, per poi procedere alla sostituzione con un olefina meno volatile (equazione D-01); in letteratura è possibile trovare numerosi esempi di questo cammino sintetico, sia classici⁶⁷ che recenti⁶⁸.

I tempi di reazione possono essere ridotti aggiungendo una quantità catalitica di SnCl_2 ^{69,70,71}.

Oggi i cammini sintetici possono essere catalogati in due classi principali.

⁶⁷ J.R. Joy, M. Orchin "The Stability of Platinum-Styrene Complexes" *J. Am Chem. Soc.*, **1959**, 81, 305.

⁶⁸ S. Otto, A. Roodt, L.I. Elding "Bridge splitting, kinetics, equilibria and structures of *trans*-biscyclooctene complexes of Platinum (II)", *Dalton Trans.*, **2003**, 12, 2519.

⁶⁹ R.W. Adams, G.E. Batley, J.C. Bailar Jr "Homogeneous catalysis in the reactions of olefinic substances. XI. Homogeneous catalytic hydrogenation of short-chain olefins with dichlorobis(triphenylphosphine)platinum(II)-tin(II) chloride catalyst" *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6051.

⁷⁰ P.B. Chock, J. Halpern "Potassium trichloro(ethylene)platinate (II)" *Inorg. Synth.*, **1973**, 14, 90 e riferimenti ivi contenuti.

⁷¹ W.R. Rocha, W.B. De Almeida "Reaction path for the insertion reaction of SnCl_2 in to the Pt-Cl bond: an ab initio study" *J. Quant. Chem.*, **1997**, 65, 643 e riferimenti ivi contenuti.

1) Riduzione di un alogenuro di Pt(IV) da parte dell'olefina stessa; la reazione viene condotta a 60 °C in acido acetico glaciale o in sospensione di benzene; le rese sono discrete⁷² anche se c'è la parziale riduzione del platino(IV) a platino(0), con conseguente inquinamento del prodotto.

2) Dimerizzazione di anioni tipo Zeise: questi metodi partono tutti dall'intermedio non isolabile $\text{H}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$, acido coniugato dell'anione di Zeise. Questa classe di reazioni può essere organizzata in tre sottoclassi

2a) Reazione diretta fra alchene e $\text{PtCl}_4^{=}$ in soluzione acquosa (equazione D-05), che richiede alcuni giorni per giungere a completezza⁷³.



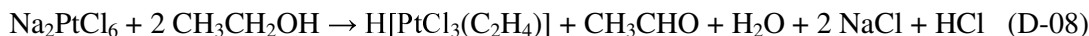
Svaporando a secchezza la soluzione acquosa è possibile ottenere come prodotto grezzo $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})]_2$, secondo la reazione D-06.



2b) A partire dal sale di Zeise, $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Esso viene solubilizzato in etanolo acidificato con HCl. Precipita KCl che viene filtrato, ed infine il volume della soluzione viene ridotto per riscaldamento a 60 °C⁷⁴ (reazione D-07). Si ha allontanamento di HCl e precipitazione della specie dinucleare.



2c) Sintesi a partire da Pt^{IV} ed un alcool⁷⁵, secondo la reazione D-08.



Una volta ottenuta la soluzione dell'acido $\text{H}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$, si procede come nel metodo (2b), dopo aver allontanato per filtrazione il cloruro di sodio che si è separato per precipitazione.

Oggi il metodo (2c) ha essenzialmente un valore storico, essendo quello intrapreso da Zeise stesso: questo metodo risulta molto poco usato a causa delle basse rese, che decrescono per alcoli superiori, quali ad esempio l'alcool amilico⁷⁶; le rese migliori si hanno per l'etanolo⁷⁵. Oltre alla scarsa resa, questa strada ha inoltre il problema di produrre miscele di isomeri⁷⁷: se dal trattamento di Na_2PtCl_6 con 1-butanolo si ottiene selettivamente il complesso dell' 1-butene, a temperature maggiori di 70 °C è possibile ottenere anche piccole quantità di complesso del 2-butene; trattando invece con 2-butanolo, si ottiene una miscela di complessi contenenti 1-butene, *cis*-2-butene e *trans*-2-butene ed infine lavorando con alcool *terz*-butilico, non è stata osservata la formazione di alcun complesso Pt-olefina.

Nel presente lavoro di tesi la specie *trans* - $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, nota anche col nome comune di *dimero di Zeise*, ha costituito il prodotto di partenza di quasi tutte le successive sintesi; vista la possibilità di rese elevate, il prodotto è stato preparato secondo il metodo (2a), come descritto in letteratura da

⁷² M.S. Kharasch, T.A. Ashford "Coordination Compounds of Platinous Halides with Unsaturated (Ethylene) Substances" *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58,1733.

⁷³ J. Chatt, M.L. Searle "Tetrachloro (diethylene) diplatinum(II)" *Inorg Synthesis*, **1957**, 5, 210.

⁷⁴ J. Chatt, L.A. Duncanson "Olefin Coordination Compounds. Part III. Infra-red Spectra and Structure" *J. Chem. Soc.*, **1953**, 2939.

⁷⁵ S.M. Jørgensen, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **1900**, 24,153.

⁷⁶ K.Birnbaum, *Ann Chem*, **1868**, 145, 67.

⁷⁷ S. Pappatheodorou, J.P. Sickels *J. Organometal. Chem*, **1968**, 15, 269.

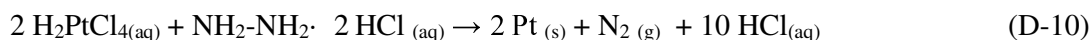
Chatt e Searle⁷³ con alcune modifiche approntate nei nostri laboratori⁷⁸. Nostro obiettivo era quello di utilizzare un metodo di sintesi che fornisse un prodotto che non richiedesse processi di purificazione. Pertanto se Chatt e Searle partirono da K₂PtCl₄, noi abbiamo scelto di utilizzare H₂PtCl₄ con lo scopo di evitare contaminazione da KCl. Per ragioni analoghe si è scelto di non utilizzare SnCl₂ né altri catalizzatori, e di conseguenza i tempi di reazione sono piuttosto lunghi (circa 10-12 giorni).

Per le varie sintesi, il prodotto commerciale di partenza è stato il platino metallico oppure H₂PtCl₆ (solido o in soluzione acquosa), a seconda della disponibilità del momento. Il platino metallico è stato attaccato con acqua regia e sottoposto a ripetuti cicli di evaporazione della soluzione a secchezza (onde eliminare completamente l'acido nitrico) e ripresa con HCl concentrato, con conseguente ottenimento di una soluzione di H₂PtCl₆.

L'acido esacloroplatinico così ottenuto è stato ridotto con cloridrato di idrazina, secondo la reazione D-09



Questa reazione è stata condotta per lento gocciolamento di una soluzione di cloridrato di idrazina in quella platinica, sotto agitazione, per evitare eccessi locali di riducente, che avrebbero portato alla reazione parassita D-10.



Il rischio di questa reazione è legato al fatto che la reazione D-09 decorre lentamente, ed i potenziali di riduzione da Pt^{IV} a Pt^{II} e da Pt^{II} a Pt⁰, nelle condizioni di reazione, sono simili.

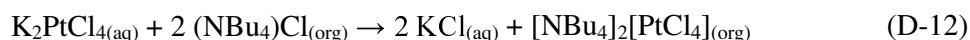
Terminata l'aggiunta, la soluzione veniva scaldata per una ventina di minuti onde permettere a tutta l'idrazina presente di reagire; la conferma dell'avvenuta riduzione era fornita dal colore rosso rubino della soluzione acquosa contenente il Pt^{II}.

La soluzione di H₂PtCl₄ (circa 0,15 M) veniva poi trattata con etilene (P = 1 atm) sino a completa variazione di colore che diventava giallo dorato, di solito in 10-12 giorni: a questo punto la soluzione conteneva l'anione [PtCl₃(C₂H₄)]⁻. Essa veniva quindi svaporata sotto vuoto fino a secchezza ed il residuo solido, costituito dal dimerico di Zeise, veniva ricristallizzato a caldo da toluene, con una resa di circa il 75%.

E' stato tentato anche un secondo cammino di sintesi per [PtCl₂(C₂H₄)]₂ passando dal sale di tratributilammonio [NBu₄]₂[PtCl₄]: l'obiettivo era quello di effettuare la sintesi direttamente in solvente organico, per eliminare i processi di anidridificazione. In passato, questo cammino è stato seguito con successo nei nostri laboratori nella sintesi di derivati alocarbonilici di Pd(II), Pt(II) ed Au(I)⁷⁹. In particolare, [PdCl₂(CO)]₂ fu preparato per trattamento di [NBu₄]₂[Pd₂Cl₆] con CO ed AlCl₃ in diclorometano; compito dell'AlCl₃ è quello di estrarre un cloruro (reazione D-11).



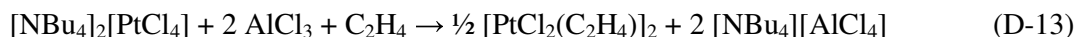
Nel nostro caso, [NBu₄]₂[PtCl₄] è stato preparato per scambio ionico in ambiente bifasico, secondo la reazione D-12; essendo l'anione [PtCl₄]⁼ colorato in rosso, è possibile monitorare il suo trasferimento di fase con facilità.



⁷⁸ N. Pasqualetti, "Tesi di laurea", Università degli Studi di Pisa, A/A 1986/87.

⁷⁹ F. Bagnoli, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Englert, F. Marchetti, A. Merigo, S. Ramello "Halo-carbonyl complexes of platinum(II) and palladium(II)" *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 622, 180.

Il $[\text{NBu}_4]_2[\text{PtCl}_4]$ è stato disciolto in poco CH_2Cl_2 , solvente in cui il prodotto desiderato è scarsamente solubile, posto in atmosfera di etilene, ed infine trattato con due equivalenti di AlCl_3 aggiunti in due porzioni distinte, allo scopo di far avvenire la reazione D-13.



I due equivalenti di AlCl_3 , che estraendo il cloruro dal platino, rendono disponibile un sito di coordinazione per l'etilene, sono stati aggiunti in tempi diversi per cercare di prevenire la formazione di PtCl_2 , composto inerte.

I tempi di reazione, però, si sono rivelati più lunghi del previsto. Solo dopo 8 giorni negli spettri ^{195}Pt NMR il segnale del *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ appariva come predominante e solo dopo 30 giorni e dopo l'aggiunta di un terzo equivalente di AlCl_3 è stato possibile ottenere $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, inquinato da Pt metallico. Si è pertanto deciso di abbandonare questa strada in favore del metodo di Chatt e Searle, modificato come detto sopra.

La specie *trans*- $[\text{PtX}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ costituisce il composto modello della classe di composti $[\text{PtX}_2(\text{olefina})]_2$; la sua natura dinucleare fu dedotta per la prima volta nel 1934 in seguito alla misura del suo peso molecolare⁸⁰.

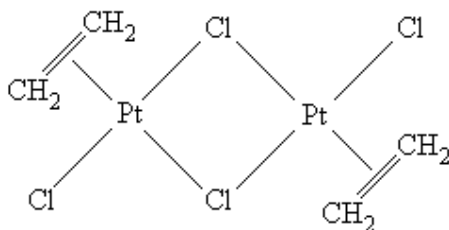


Figura D-01. Schematizzazione della struttura del dimero di Zeise

Il prodotto, di colore arancione, presenta una solubilità piuttosto bassa in numerosi solventi organici, e modesta in cloroformio, acetone ed etanolo^{66, 81}; il prodotto allo stato solido è stabile per brevi esposizioni all'aria, ma nel giro di alcune decine di ore tende a degradarsi, scurendo.

Il dimero di Zeise non presenta un punto di fusione netto, ma decompone se riscaldato; in letteratura sono riportate temperature di decomposizione comprese fra 125 e 180 °C⁶⁶, è probabile che tale disomogeneità di dati derivi da differenti quantità di impurezze nei vari campioni.

Nonostante l'importanza storica e sintetica ricoperta da questo composto, la sua struttura cristallina è stata determinata solo nel 2007⁸²: nella cella unitaria troviamo due molecole indipendenti, delle quali solo una risulta planare; tutti gli atomi di platino presentano una coordinazione quadrato-planare; la molecola non centrosimmetrica presenta un angolo di 160° fra i due piani di coordinazione dei due centri metallici, all'altezza dei due cloruri a ponte; l'asse del legame C=C dei leganti etilenici risulta perpendicolare al piano di coordinazione. La struttura cristallina mostra le molecole disposte a strati: uno strato di molecole centrosimmetriche è impilato direttamente fra due strati di molecole non centrosimmetriche [distanze Pt...Pt = 405 e 409 pm]; all'interno di queste pile, il gruppo etilenico di una molecola si colloca fra due cloruri terminali di quelle adiacenti. I raggruppamenti composti da tre strati sono sfalsati l'uno rispetto all'altro e gli impilamenti riguardano solo singoli piani di coordinazione quadrata: l'unica interazione Pt...Pt è fra coppie di atomi, e risulta debole [distanza Pt...Pt = 425 pm].

⁸⁰ J.S. Anderson "Complex compounds of the π olefins with metallic salts part I: Zeise's Salt" *J. Chem. Soc.*, **1934**, 971.

⁸¹ J.H. Flynn, H.G. Hulburt "The reduction of ethylene platinumous chloride" *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 3393.

⁸² N.M. Boag, M.S. Ravetz "Di- μ -chlorido-bis[chlorido(η^2 -ethene)-platinum(II)]" *Acta Cryst.*, **2007**, E63, m3102.

Anche le strutture delle specie $[\text{PtCl}_2(\text{ciclopentene})]_2$, $[\text{PtCl}_2(\text{cicloheptene})]_2$ e $[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})]_2$ sono state risolte^{68,83}. In tutti e tre i casi gli assi dei doppi legami C=C risultano essere perpendicolari al piano di coordinazione del metallo. Il raggruppamento $\{\text{Pt}_2\text{Cl}_4\}$ risulta planare, con un leggero aumento della distanza andando dal derivato di ciclopentene a quello di cicloottene, anche se tali aumenti sono inferiori al 2% della lunghezza di legame. Se nel caso dei derivati ciclopentenici e cicloottenici la molecola risulta avere un piano di simmetria, nel caso del derivato cicloheptenico l'intersezione fra il piano del raggruppamento $\{\text{Pt}_2\text{Cl}_4\}$ ed il legame C=C si trova 0,11 Å sotto il punto medio del legame, a fronte di una lunghezza complessiva del legame C=C di 1,38 Å. In tabella D-01 sono riportati i valori delle distanze Pt-C e C=C per le tre specie. Per quanto riguarda le conformazioni dei cicloalcheni coordinati, invece, esse non differiscono da quelle dei leganti liberi.

Specie	Distanza Pt-C/ Å	Distanza C=C/ Å
$[\text{PtCl}_2(\text{ciclopentene})]_2$	2,20	1,40
$[\text{PtCl}_2(\text{cicloheptene})]_2$	2,10-2,14	1,38
$[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})]_2$	2,14	1,41

Tabella D-01. Distanze Pt-C e C=C nei solidi per $[\text{PtCl}_2(\text{ciclopentene})]_2$, $[\text{PtCl}_2(\text{cicloheptene})]_2$ e $[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})]_2$

Negli spettri IR del dimero di Zeise, l'indebolimento del legame C=C causato dalla coordinazione genera un abbassamento della costante elastica di tale legame, con conseguente riduzione della frequenza vibrazionale associata: nell'etilene libero essa non è IR attiva, ma è osservabile mediante spettroscopia Raman e cade a 1623 cm^{-1} ⁸⁴, mentre nel dimero di Zeise cade a 1512 cm^{-1} .

Nonostante la variazione della simmetria del frammento C_2H_4 da libero a coordinato, molti dei modi di vibrazione fondamentale si mantengono e la vibrazione di stiramento del legame C=C si combina con le deformazioni simmetriche dei CH_2 in maniera analoga all'alchene libero⁸⁵. Le bande IR da noi osservate risultano coerenti con quelle di letteratura⁸⁶.

numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione	numero d'onda (cm^{-1})	Assegnazione
3073 (d)	stretching C-H	1425 (m)	scissoring CH_2
3009 (d)	stretching C-H	1412 (m)	scissoring CH_2
2964 (d)	stretching C-H	1237 (d)	stretching C=C
2049 (d)	-	1019 (f)	wagging CH_2
1512 (d)	stretching C=C + scissoring (CH_2)	813 (m)	rocking CH_2
1435 (m)	scissoring CH_2	720 (m)	stretching asimmetrico Pt-Cl

Tabella D-02. Bande IR del dimero di Zeise; (d) = debole, (m) = media; (f) = forte.

Il modo di vibrazione è stato indicato con la parola inglese, dato l'uso consolidato di questa terminologia.

La presenza di olefine coordinate al platino è facilmente individuabile mediante spettri ^1H NMR: i protoni legati agli atomi di carbonio insaturi risuonano a campi di poco più alti rispetto all'olefina libera (circa 0,5-1,0 ppm). A livello teorico, in tutti i casi si dovrebbe osservare accoppiamento fra ^1H e ^{195}Pt , con formazione di due satelliti rispetto al segnale principale: il rapporto teorico degli

⁸³ J. Bordner, D.W. Wertz "Crystal and molecular structures of di- μ -chloro-dichlorobis(cyclopentene)diplatinum(II) and di- μ -chloro-dichlorobis(cycloheptene)diplatinum(II)" *Inorg Chem.*, **1974**, 13, 1639.

⁸⁴ G. Herzberg "Molecular spectra and molecular structure, vol II" **1945**, ed. Van Nostrand Reinhold Company, New York.

⁸⁵ J.A. Baldwin, D.F.R. Gilson, I.S. Butler "Effect of high external pressure on the vibrational spectra of Zeise's complexes" *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3165.

⁸⁶ J. Hirashi "The vibrational spectra of several platinum-ethylene complexes" *Spectrochim. Acta*, **1969**, 25A, 749.

integrali satellite/segnale è di 1 : 4. Questo rapporto deriva dall'abbondanza naturale del ^{195}Pt , pari al 33,8%: circa 1/3 dei nuclei di ^1H in analisi si accoppieranno con l'isotopo del Pt attivo all'NMR, dando un segnale di doppietto, ed i rimanenti 2/3 genereranno un singoletto.

In pratica, non sempre è possibile osservare tale accoppiamento a causa di fenomeni dinamici: in tutti i casi in cui il tempo di scambio fra alchene coordinato ed eventuale alchene libero, risulti inferiore ai tempi di singola acquisizione, non è possibile osservare l'accoppiamento e il segnale si presenta come un singoletto più o meno slargato. Nel caso di tempi di scambio paragonabili a quelli di acquisizione si avrà un segnale coalescente, costituito da un singoletto con una base allargata, dove in alcuni casi si individuano due spalle.

Secondo i nostri dati NMR raccolti su $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ in CDCl_3 , la specie è caratterizzata da un segnale a 4,83 ppm ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72 \text{ Hz}$) nello spettro ^1H NMR (CDCl_3) e da un segnale a -2496 ppm nello spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3). Tali dati sono in sostanziale accordo con quelli di letteratura⁸⁷, raccolti nella miscela di solventi $\text{CD}_3\text{Cl}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$, costituiti da un segnale ^1H NMR a 4,88 ppm ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72 \text{ Hz}$) ed un segnale ^{195}Pt NMR a -2525 ppm.

Nei nostri spettri ^1H NMR (figura D-02), il segnale del dimero di Zeise appena preparato era sempre accompagnato da un segnale di minore intensità a 4,70 ppm ($J_{\text{Pt-H}} = 56 \text{ Hz}$) attribuibile alla specie *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, che sarà discussa in seguito.

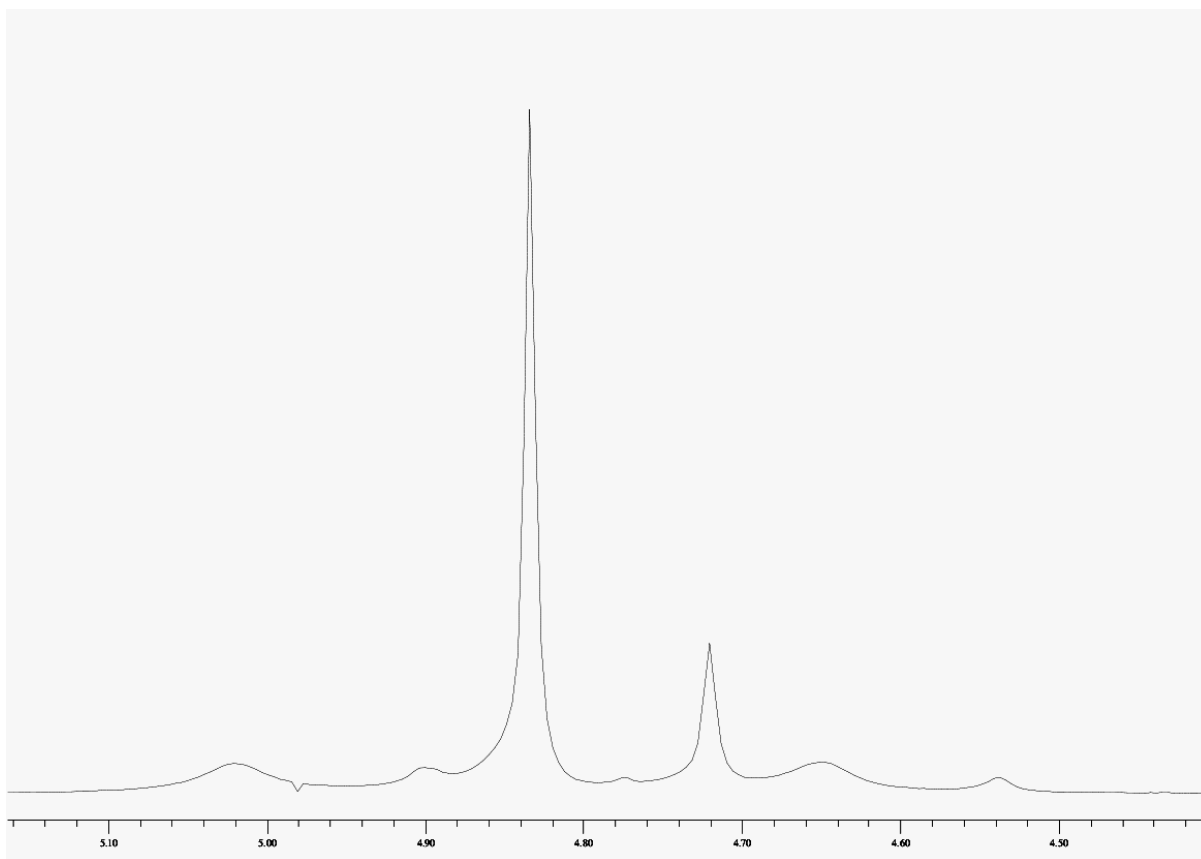


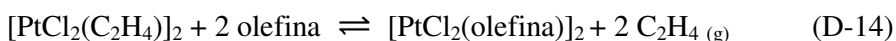
Figura D-02. Dettaglio dello spettro ^1H NMR di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ in CDCl_3 (spettro CB72H)

Negli spettri ^{195}Pt NMR eseguiti sui medesimi campioni, però, si notava esclusivamente la presenza del segnale a -2496 ppm dovuto a $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$. In seguito a studi che saranno riportati in seguito, è emerso come la specie mononucleare $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in assenza di etilene tenda a convertirsi

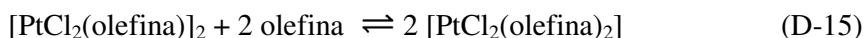
⁸⁷ M.R. Plutino, S. Otto, A. Roodt, L.I. Elding "Reaction mechanism for olefin exchange in dichloro ethene complexes of platinum(II)", Supp. Inf., *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1233.

rapidamente in $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$: è probabile dunque che essa costituisca un'impurezza e che, nel tempo necessario all'acquisizione di uno spettro ^{195}Pt NMR, si converta quantitativamente nel dimero di Zeise.

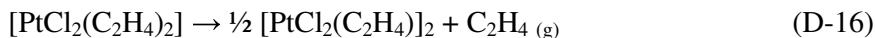
Nel corso del presente lavoro di tesi, sono state preparate le specie $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$ e $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$ mediante lo scambio dell'etilene con le olefine superiori; questa reazione è genericamente descritta in letteratura come un equilibrio^{67,68} (reazione D-14). L'ordine di stabilità per le mono-olefine coordinate al platino, segue la scala etilene > olefina terminale > olefina interna.⁶⁶



E' possibile forzare questo equilibrio verso destra per azione di massa, operando in eccesso moderato di olefina altobollente; eccessi elevati di olefina possono condurre all'apertura del ponte, con formazione della specie mononucleare, come da reazione D-15.



In generale, il complesso mononucleare si converte nel dimero in assenza di olefina libera. Per quanto riguarda l'etilene, la specie mononucleare è stata preparata⁸⁸ in soluzione solubilizzando la specie dinucleare in acetone a -70°C in atmosfera di etilene: la soluzione, inizialmente arancione schiarisce fino a colorazione gialla. Dalla soluzione si separano cristalli gialli che rivelano un contenuto di etilene in accordo con la formula $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$: la specie, postulata essere l'isomero *trans*, stabile solo a bassa temperatura, non è stata caratterizzata spettroscopicamente. Essa si converte sopra i -6°C nel dimero secondo la reazione D-16.



Studi recenti⁸⁹ hanno messo in luce come soluzioni di questo prodotto riportate a temperatura ambiente in atmosfera di etilene, schiariscano fino a diventare incolori separando, per lenta evaporazione dell'acetone sempre in atmosfera di etilene, cristalli incolori di *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$.

La struttura cristallina mostra una molecola quadrato-planare, senza distorsioni, con i leganti etilene perpendicolari al piano di coordinazione.

I dati NMR, registrati in CDCl_3 ed espressi in ppm sono: ^1H 4,71 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 56 \text{ Hz}$); ^{13}C 84,0 ($J_{\text{Pt-C}} = 131 \text{ Hz}$); ^{195}Pt NMR -3645 . Gli spettri sono stati registrati in atmosfera di etilene, ciononostante gli accoppiamenti Pt-H e Pt-C sono ben visibili, indici della scarsa attività di scambio con l'etilene libero.

Nel corso del presente lavoro di tesi, abbiamo osservato la specie *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ in soluzione (CDCl_3) a temperatura ambiente in atmosfera di etilene. Soluzioni del dimero di Zeise sono state mantenute a temperatura ambiente in atmosfera di etilene per alcuni giorni, con decolorazione. Gli spettri ^1H presentavano, a fianco dell'intenso picco a 5,30 ppm dell'etilene libero in soluzione, il segnale a 4,70 ppm ($J_{\text{Pt-H}} = 56 \text{ Hz}$) della specie mononucleare. Spettri ^{195}Pt NMR eseguiti sugli stessi campioni mostravano due segnali, uno a -2497 ppm e l'altro a -3635 ppm , attribuibili rispettivamente alla specie dinucleare e a quella mononucleare. Nonostante non sia facilmente praticabile l'integrazione dei segnali negli spettri al platino, la presenza della specie dinucleare non sembra trascurabile. Una possibile interpretazione è legata al fatto che i tubicini NMR non sono stati sigillati alla fiamma, ed è quindi probabile che l'etilene si sia allontanato, consentendo così alla specie mononucleare di convertirsi parzialmente in quella dinucleare. Appare inoltre possibile che

⁸⁸ J. Chatt, R.G. Wilkins "Olefin Coordination Compounds. Part II. Compounds with Two Double Bonds attached to One Platinum Atom" *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2622.

⁸⁹ S. Otto, A. Roodt, L.I. Elding "Bridge splitting of *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ by ethene using a simple combined NMR-UV/vis cell: Crystal and molecular structure of *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ " *Inorg Chem Comm.*, **2006**, 9, 764.

un processo dinamico, che coinvolge lo scambio di etilene sul dimero di Zeise, produca un segnale medio nello spettro ^1H NMR che per la presenza di una grande quantità di etilene rispetto al derivato di platino quasi si sovrappone con il segnale dell'olefina libera. Questo processo dinamico, sempre osservabile in presenza di etilene libero, coinvolge solo la specie dinucleare e non quella mononucleare per la quale sono sempre visibili gli accoppiamenti al platino.

Spettri ^{195}Pt NMR registrati su soluzioni mantenute in atmosfera di etilene per tempi più lunghi (12 giorni) hanno mostrato la presenza del solo segnale a -3635 ppm.

$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, stabile in soluzione sotto atmosfera di etilene a temperatura ambiente, si è convertito rapidamente nel dimero, sotto diazoto, come testimoniato dagli spettri ^1H e ^{195}Pt NMR eseguiti subito dopo.

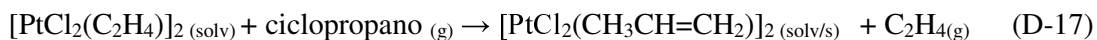
Per quanto riguarda la configurazione *cis* o *trans* del prodotto da noi ottenuto, è presumibile che esso sia l'isomero *cis*: questo dato emerge sia dal confronto con i dati spettroscopici di letteratura, sia dal colore delle sue soluzioni.

E' stato monitorato l'eventuale assorbimento di etilene in fase solida, anche a bassa temperatura (-30°C) ma non si è osservata alcuna variazione di colore né variazioni spettroscopiche IR.

Durante lo studio della competizione fra propionitrile e etilene nella coordinazione al platino (vedi sotto), nella miscela di equilibrio ottenuta in atmosfera di etilene è stata osservata la presenza di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in assenza del prodotto dinucleare, ma mescolato ad altre specie contenenti propionitrile.

Attraverso la reazione D-14 è possibile preparare numerose specie del tipo $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})]_2$; un esempio di letteratura è costituito da $[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})]_2$, ottenuto per trattamento di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ con 2,2 equivalenti di cicloottene in diclorometano⁶⁸; quantità maggiori di cicloottene conducono al monomero $[\text{PtCl}_2(\text{cicloottene})]_2$. I prodotti sono stati caratterizzati cristallograficamente: il platino ha sempre coordinazione quadrato planare, con l'asse dell'olefina perpendicolare al piano di coordinazione (89°).

Un po' particolare è il caso del derivato propilenico, ottenibile, oltre che mediante la reazione D-14, anche trattando il dimero di Zeise con ciclopropano⁹⁰, fatto gorgogliare nella soluzione di lavoro secondo la reazione D-17



Nel presente lavoro di tesi, sono state condotte reazioni di sostituzione dell'etilene coordinato al platino nel dimero di Zeise con cicloesene ed 1-ottene secondo l'equazione D-14. Utilizzando diclorometano come solvente, l'equilibrio è stato efficacemente spostato a destra vuoi aggiungendo un eccesso di olefina superiore, vuoi allontanando l'etilene sotto vuoto. A reazione terminata, il solvente è stato allontanato sotto vuoto, ma i prodotti grezzi risultavano di consistenza cerosa e difficilmente infialabili; la cerosità era ascrivibile vuoi ad una bassa temperatura di fusione dei prodotti, vuoi ad un po' di olefina rimasta adsorbita nel solido. In alcuni spettri ^1H NMR, infatti, si notava un eccesso di componente alifatica rispetto al segnale del doppio legame coordinato. Sospendendo i residui grezzi in eptano, è stato possibile ottenere solidi facilmente recuperabili e caratterizzabili.

Lo spettro ^1H NMR di $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$, presentava un segnale a $5,97$ ppm, ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 85$ Hz); nella zona a campi alti si notavano due doppi doppietti assai slargati, attribuiti ai protoni alifatici. Andando a distinguere i protoni in α ed in β rispetto al doppio legame ed i loro accoppiamenti, in effetti la forma del segnale è quella attesa, anche se un po' più slargata del previsto. In seguito all'aggiunta di cicloesene libero nel tubicino, è stata osservata la completa scomparsa dei satelliti, accompagnata da una perdita di struttura per i segnali dei protoni alifatici, indice di una notevole attività di scambio fra alchene coordinato ed alchene libero. La specie $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$ presenta

⁹⁰ D.Basset Brown "The reaction of cyclopropane with Zeise's salt" *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 24, 787.

due segnali al ^{195}Pt NMR (CDCl_3) uno, più intenso, a -2301 ppm, e l'altro a -2322 ppm. Possiamo escludere che si tratti delle specie mono- e di-nucleari in quanto le loro intensità relative sembrano insensibili all'aggiunta di cicloesene. Sembra più probabile che si tratti o di due isotopomeri, oppure delle forme *cis* e *trans*. L'ipotesi dell'esistenza dei due isomeri *cis* e *trans* non è però supportata da analogie con altre specie $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})]_2$ con olefina = etilene, ciclopentene, cicloesene e cicloottene per le quali è stata caratterizzato solo l'isomero *trans*. Esempi di specie *cis* sono però presenti nel campo degli alogenocarbonili⁷⁹: della specie $[\text{PdCl}_2(\text{CO})]_2$, infatti, è stata caratterizzata cristalograficamente la forma *cis*, mentre per l'analoga specie $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ è stata caratterizzata quella *trans*.

Sebbene l'ipotesi dei due isotopomeri sia consistente con il rapporto fra i due segnali, che appare vicino a 4 : 1 [a fronte della probabilità statistica dell'11,4 % per $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{cicloesene})_2]$ e del 44,8% per $[\text{Pt}^{\text{na}}\text{PtCl}_4(\text{cicloesene})_2]$, dove na = isomero non attivo all'NMR], tuttavia essa non spiega perché segnali separati dovuti ai due isotopomeri siano osservabili solo nel dimero di cicloesene, mentre non siano individuabili in quelli di etilene ed 1-ottene.

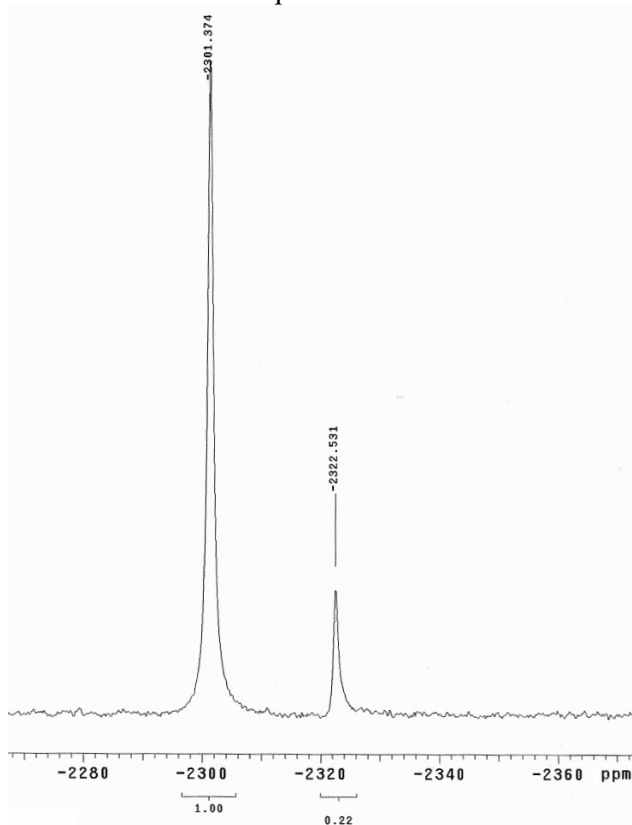


Figura D-03. Dettaglio dello spettro ^{195}Pt NMR di $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$ in CDCl_3 (spettro CB106aPt).

Attraverso la reazione D-14 è stato possibile giungere a $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$; in questo caso la sintesi è stata ottimizzata sottoponendo i sistemi di reazione a tre successivi cicli vuoto/ (CH_2Cl_2 + eccesso di 1-ottene).

Il prodotto è stato caratterizzato mediante analisi elementare, rivelatasi coerente con i valori attesi. Lo spettro ^1H NMR presentava un segnale olefinico caratteristico, illustrato in figura D-04: le lettere si riferiscono ai protoni rappresentati in figura D-05

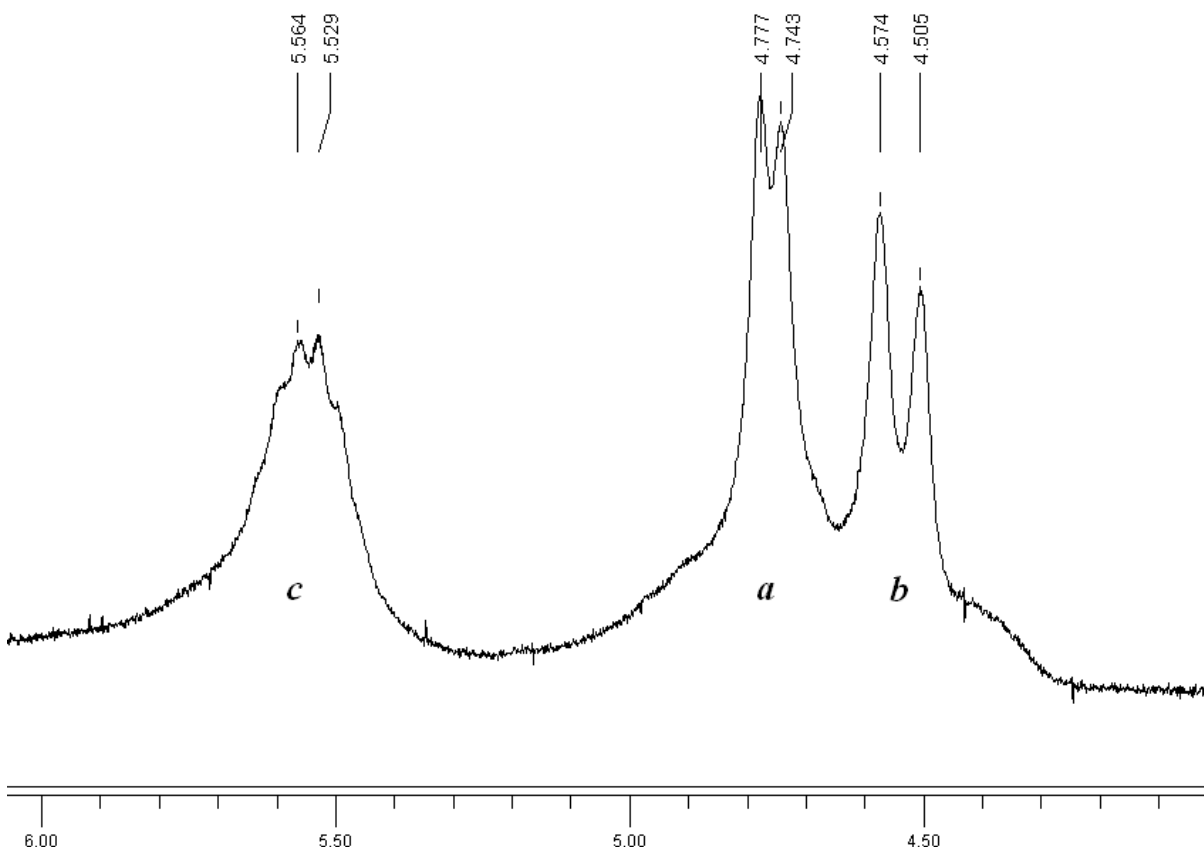


Figura D-04. Dettaglio della regione olefinica dello spettro ^1H NMR di $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$; le lettere si riferiscono ai protoni di figura D-06; l'assegnazione deriva dal confronto con i dati di letteratura per la specie $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ ⁹¹.

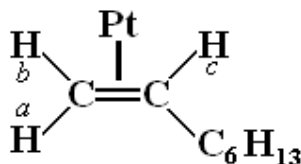


Figura D-05. Il legante 1-ottene coordinato al platino.

Come è possibile vedere, i segnali olefinici risultano scarsamente risolti e questo non consente di misurare le costanti di accoppiamento tra i protoni olefinici ed il platino: vedremo più avanti come per il derivato *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$, invece, i segnali acquistino un'ottima risoluzione, con possibilità di individuare le varie costanti di accoppiamento Pt-H.

Andando a confrontare tali dati con quelli riportati in un articolo del 1965 per la medesima specie⁹², riscontriamo alcune piccole differenze, messe in luce dalla tabella D-03

⁹¹ D. Belli Dell'Amico, R. Bini, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, A. Vitullo "Competition between carbon monoxide and alkenes in chloro complexes of platinum(II)" *Organometallics*, **2005**, 24, 4427.

⁹² J. F. Harrod "Preparation and Properties of Dichlorobis(1-octene)platinum(II)" *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 428.

Composto	-CH=C/ δ	C=CH ₂ / δ	altri protoni
[PtCl ₂ (1-ottene)] ₂ (Harrod)	4,7-5,5 (b)	3,8-4,5 (b)	1,4; 0,6-1,7
[PtCl ₂ (1-ottene)] ₂ (questa tesi)	5,53 (m)	4,76 (d); 4,54 (d)	2,01 (m); 1,86 (m); 1,66 (m); 1,34 (m); 0,90 (t)
1-ottene libero	5,77 (m)	4,91 (m); 4,97 (m)	2,02 (m); 1,53-1,04 (b); 0,87 (t)

Tabella D-03. Confronto fra le risonanze ¹H NMR per [PtCl₂(1-ottene)]₂ in CDCl₃ riportate in letteratura, misurate nel corso della presente tesi e dell'1-ottene libero; i valori sono in ppm; (d) = doppietto, (t) = tripetto, (m) = multipletto, (b) = segnale slargato..

Occorre sottolineare che la presenza di olefina libera in soluzione è in grado di influenzare la posizione dei segnali NMR della specie dinucleare, presumibilmente per effetti dinamici dovuti a scambio tra olefina libera ed olefina coordinata, e di favorire la formazione del monomero [PtCl₂(1-ottene)]₂, come sarà discusso in seguito.

Lo spettro ¹⁹⁵Pt NMR di [PtCl₂(1-ottene)]₂ in soluzione di CDCl₃ presenta un segnale singolo a -2450 ppm, con larghezza di riga alla base di circa 50 ppm.

Soluzioni di [PtCl₂(1-ottene)]₂ in CDCl₃ sono state trattate con 1-ottene: accanto al segnale a -2450 ppm si è osservata la comparsa di un segnale a -2734 ppm la cui intensità è aumentata a decremento di quella del primo segnale man mano che aumentava la quantità di olefina aggiunta. E' ragionevole supporre che il nuovo segnale sia dovuto alla formazione della specie mononucleare [PtCl₂(1-ottene)]₂.

Nel lavoro di Harrod citato poc'anzi⁹² viene descritta la sintesi della specie mononucleare [PtCl₂(1-ottene)]₂ che viene ottenuta solubilizzando il dimerico in 1-ottene puro. Per lenta evaporazione dell'olefina l'autore riporta l'ottenimento di cristalli della specie mononucleare, caratterizzati mediante analisi elementare. D'altra parte lo stesso autore riferisce che, solubilizzando la specie dinucleare sempre in 1-ottene puro, svaporando rapidamente a secchezza e trattando il residuo sotto vuoto per lungo tempo, si ottiene la specie dinucleare [PtCl₂(1-ottene)]₂ caratterizzata per analisi elementare.

I dati da noi ottenuti per i complessi di 1-ottene sono dunque compatibili con quelli di letteratura, confermando il lavoro di Harrod ed integrandolo con spettri ¹⁹⁵Pt NMR.

composto	CH=CH/ δ	H alifatici/ δ	¹⁹⁵ Pt/ δ
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)] ₂	4,83 (J ² _{Pt-H} = 72 Hz)	-	-2497
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)] ₂	4,70 (J ² _{Pt-H} = 56 Hz)	-	-3635
[PtCl ₂ (cicloesene)] ₂	5,97 (J ² _{Pt-H} = 85 Hz)	2,13 (d,b); 1,55 (d;b)	-2301; -2322
[PtCl ₂ (1-ottene)] ₂	5,35(m); 4,76(d); 4,54(d)	2,01(m); 1,86(m); 1,66(m); 1,34(m); 0,90 (t)	-2453
[PtCl ₂ (1-ottene)] ₂	-	-	-2724

Tabella D-04. Risonanze negli spettri ¹H NMR e ¹⁹⁵Pt NMR delle specie [PtCl₂(olefina)]₂ e [PtCl₂(olefina)]₂ in CDCl₃ raccolti durante il presente lavoro di tesi; (d) = doppietto, (t) = tripetto, (m) = multipletto, (b) = segnale slargato; fra parentesi le costanti di accoppiamento.

Anche per lo stirene è riportata la sintesi di un complesso mononucleare, realizzata tramite diretta solubilizzazione di PtCl₂ in stirene liquido⁹³: dopo circa due giorni la specie *cis*-[PtCl₂(CH₂=CHPh)]₂, stabile sotto vuoto e caratterizzata cristallograficamente, precipita come

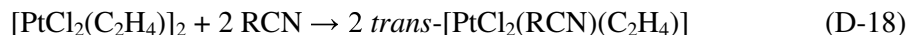
⁹³ A. Albinati, W.R. Caseri, P.S. Pregosin "Hydrosilylation with platinum complexes. Preparation, low-temperature NMR spectra and X-ray crystal structure of the novel bis-olefin catalyst *cis*-PtCl₂(PhCH=CH₂)₂" *Organometallics*, **1987**, 6, 788.

solido giallo. Da sottolineare che le specie mononucleari $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})_2]$ caratterizzate strutturalmente mostrano tutte isomeria *cis*.

Parte seconda. Sintesi dei precursori

Composti nitrilici: sintesi e dati NMR

Come riportato nell'introduzione, una tipica reazione cui va incontro il dimero di Zeise è l'apertura del ponte a cloruro da parte di una base di Lewis (reazione I-15); nel caso in cui la base sia un nitrile è possibile giungere alla specie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, secondo la reazione D-18



In letteratura tale reazione viene riportata per $\text{R} = \text{Me}$, benzile⁹⁴: essa è stata condotta in cloroformio e decorre nel giro di pochi istanti, con viraggio immediato dall'arancione al giallo. In seguito a riduzione di volume sotto vuoto e successiva precipitazione per aggiunta di esano è possibile recuperare i prodotti con una resa del 61% nel caso dell'acetonitrile e del 55% nel caso del benzonitrile.

Nel corso del presente lavoro di tesi, la reazione D-18, condotta in diclorometano, è stata utilizzata per accedere ai derivati di acetonitrile e propionitrile; nel nostro caso si è lavorato in eccesso di nitrile (rapporto molare nitrile/Pt compreso fra 2,5 e 20). Nel caso dell'acetonitrile i nostri spettri ^1H NMR eseguiti su aliquote della soluzione di reazione portate rapidamente a secco e riprese con CDCl_3 mostravano un segnale di singoletto con accoppiamenti al platino a 4,85 ppm ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72$ Hz), dovuto all'etilene coordinato, ed un segnale a 2,45 ppm, dovuto al metile nitrilico. Lo spettro riportato in letteratura è stato registrato in acetonitrile, e presenta il segnale etilenico a 4,81 ppm con la medesima costante di accoppiamento al nucleo di platino, ed il tripletto metilico a 2,51 ppm. E' presumibile che le differenze di posizione siano dovute ad un effetto solvente.

Abbiamo eseguito spettri ^{195}Pt NMR sia sulle aliquote portate a secco e riprese con CDCl_3 che direttamente sulla soluzione di reazione, notando sempre la presenza di un picco singolo molto stretto rispettivamente a -2984 ppm in CDCl_3 e a -2987 ppm in CH_2Cl_2 .

Concentrando la soluzione di reazione e lasciando riposare a -25 °C, è stato possibile ottenere dei cristalli gialli, il maggiore dei quali misurava circa 4 mm di lunghezza. Dopo aver eseguito uno spettro ^1H NMR di controllo su una piccola frazione del composto cristallino che ne ha confermato la natura, identificando la specie come *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ è stato eseguito uno studio di diffrazione a raggi X, determinando la struttura molecolare e cristallina illustrata nelle figure D-07 e D-08.

Come si vede, in ogni molecola il platino presenta coordinazione quadrato planare; l'asse del legante acetonitrile giace su tale piano, mentre l'asse di legame $\text{C}=\text{C}$ dell'etilene risulta ad esso perpendicolare.

Non sono state riscontrate possibili interazioni $\text{Pt}\cdots\text{Pt}$ di carattere intermolecolare, che sono rese impossibili dal fatto che i piani di coordinazione dei centri metallici sono sfalsati fra loro (figure D-07 e D-08)

⁹⁴ L. Spaulding, B.A. Reinhardt, M. Orchin "Acetonitrile complexes of platinum(II) and displacement reactions with the halide of infrared cells" *Inorg. Chim.*, **1972**, 11, 2092.

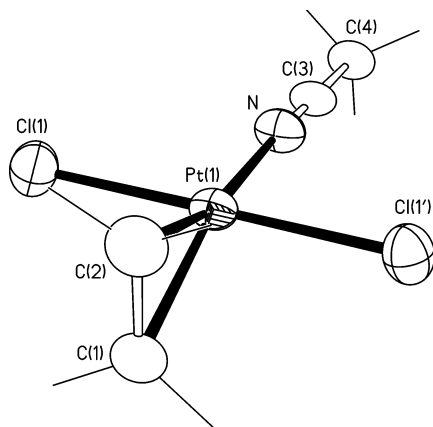


Figura D-06. Posizione spaziale degli atomi in una singola molecola di $\text{trans-[PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$

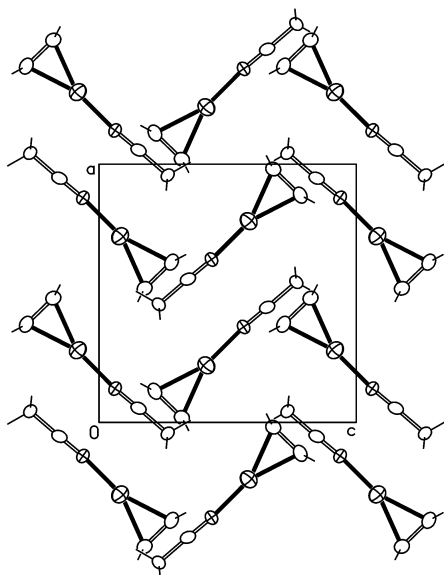


Figura D-07. Impaccamento delle molecole, proiezione su di un piano

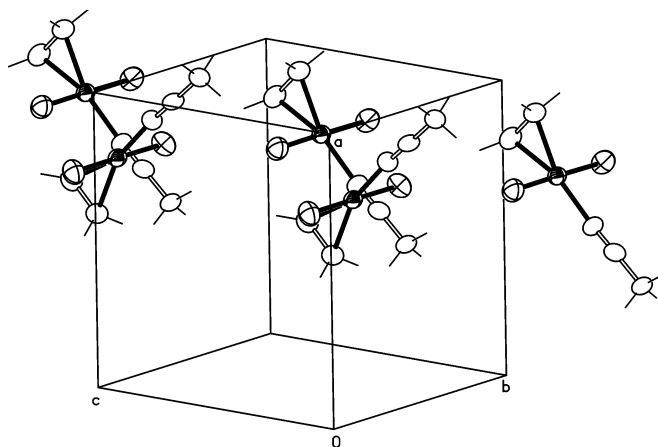


Figura D-08. Vista prospettica di due filari di molecole

Possiamo confrontare questi dati con quelli della struttura cristallina di *cis*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)₂]^{95,96}, gli assi Cl-Pt-N≡C-CH₂ delle varie molecole si impilano l'uno sull'altro, ma anche in questo caso in maniera alternata; le catene nitriliche perpendicolari agli assi in questione sporgono una a destra ed una a sinistra. Nella singola molecola i due metili nitrilici divergono fra loro.

Nel caso invece di *trans*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)₂]^{95,96}, all'interno della singola molecola i metili nitrilici risultano piegati da parti opposte, in maniera Z rispetto alla catena lineare CH₂-C≡N-Pt-N≡C-CH₂; le molecole giacciono su piani, fra un piano e l'altro, però, le molecole sono sfalsate.

Confrontando queste strutture con quella della specie *cis*-[PtCl₂(CO)(CH₃CH₂CN)], appare una sostanziale differenza: in quest'ultimo caso, infatti, le molecole sono impilate sovrapponendo quasi perpendicolarmente gli atomi di platino (angolo Pt-Pt'-Pt'' = 172°), con una distanza Pt-Pt' di 3,378 Å, indice di una debole interazione fra i due nuclei metallici.

Un confronto fra le distanze di legame Pt-N_(nitrilico) in diverse specie è riportato nell'appendice.

In Tabella D-05 sono riportati i dati strutturali per *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]

Pt(1)-N	2.023(14)	Pt(1)-C(2)	2.104(19)
Pt(1)-C(1)	2.12(2)	Pt(1)-Cl(1)	2.282(4)
Pt(1)-Cl(1)#1	2.282(4)	N-C(3)	1.14(2)
C(1)-C(2)	1.40(3)	C(1)-H(1)	1.0920
C(2)-H(2)	1.0727	C(3)-C(4)	1.43(2)
C(4)-H(4A)	0.9600	C(4)-H(4B)	0.9600
C(4)-H(4C)	0.9600		
N-Pt(1)-C(2)	162.1(8)	N-Pt(1)-C(1)	159.2(7)
C(2)-Pt(1)-C(1)	38.6(9)	N-Pt(1)-Cl(1)	89.12(10)
C(2)-Pt(1)-Cl(1)	91.06(9)	C(1)-Pt(1)-Cl(1)	90.56(10)
N-Pt(1)-Cl(1)#1	89.12(10)	C(2)-Pt(1)-Cl(1)#1	91.06(9)
C(1)-Pt(1)-Cl(1)#1	90.56(10)	Cl(1)-Pt(1)-Cl(1)#1	177.71(19)
C(3)-N-Pt(1)	174.8(14)	C(2)-C(1)-Pt(1)	70.1(11)
C(2)-C(1)-H(1)	118.4	Pt(1)-C(1)-H(1)	108.1
C(1)-C(2)-Pt(1)	71.3(11)	C(1)-C(2)-H(2)	122.0
Pt(1)-C(2)-H(2)	108.3	N-C(3)-C(4)	179.1(17)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5	C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5	C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5	H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5

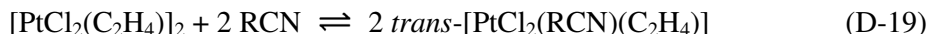
Tabella D-05. Lunghezze [Å] e angoli [°] di legame per *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]

La specie *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] può essere isolata e recuperata per cristallizzazione a freddo, come è detto sopra, ma anche come residuo dal processo di veloce evaporazione sotto vuoto di una sua soluzione in diclorometano. Il prodotto allo stato solido appare stabile sotto vuoto. Nonostante questo, nel corso del nostro lavoro abbiamo constatato che il *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] perde nitrile per trattamento sotto vuoto di sue soluzioni in un solvente meno volatile del diclorometano quale, ad esempio, il toluene. La temperatura di ebollizione del

⁹⁵ P. Stevansson, K. Lovquist, V. Y. Kukushkin, A. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.*, **1995**, 49, 72.

⁹⁶ F.D. Rochon, R. Melanson, E. Thouin, A. L. Beauchamp, C. Besimon, *Can. J. Chem.*, **1996**, 74, 144.

toluene a pressione atmosferica è pari a 110 °C, mentre quella dell'acetonitrile è di 82 °C⁹⁷; nell'allontanamento della fase volatile la miscela si impoverisce di acetonitrile che si allontana più rapidamente. Gli spettri NMR dei residui denunciavano la presenza di *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] e del dimero di Zeise che si forma per perdita di nitrile. La reazione D-18 può dunque essere scritta come un equilibrio (reazione D-19) che è possibile spostare a sinistra per rimozione del nitrile.



La durata del trattamento sotto vuoto di una soluzione di qualunque solvente può risultare importante per la composizione del residuo: infatti, anche una soluzione in diclorometano se evaporata sotto vuoto molto lentamente può portare alla formazione di quantità significative del dimero di Zeise perché il sistema, a cui viene sottratto nitrile libero, ha il tempo di evolvere continuamente verso una nuova condizione di equilibrio.

L'acetonitrile è dunque in grado di aprire il ponte a cloruro del dimero di Zeise, ma la specie formata può tornare a [PtCl₂(C₂H₄)]₂ con relativa facilità; questo comportamento è giustificabile sia con la relativa labilità del legante nitrilico riportata nell'Introduzione, sia con l'effetto *trans* dell'etilene⁹⁸: la somma di questi due fattori fa della specie *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] una sorta di "versione solubile del dimero di Zeise", potenzialmente sfruttabile in solventi in cui [PtCl₂(C₂H₄)]₂ risulti scarsamente solubile, quale ad esempio il toluene.

Soluzioni in diclorometano di *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] mostrano un lento processo di isomerizzazione rilevabile solo dopo alcuni giorni sia spettroscopicamente sia per lenta precipitazione di un solido incolore. Questo solido, ben solubile in acetonitrile, è risultato l'isomero *cis* spettroscopicamente pulito (¹H NMR). Gli spettri in CD₃CN del prodotto mostravano il segnale dell'etilene coordinato a 4,63 ppm (J²_{Pt-H} = 62 Hz), e il segnale del metile dell'acetonitrile ora accoppiato al platino (J⁴_{Pt-H} = 13 Hz) situato a 2,42 ppm.

In letteratura è descritta la sintesi della specie *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]⁹⁹ ottenuta solubilizzando K₂PtCl₄ in acqua e aggiungendo acetonitrile in rapporto molare acetonitrile / Pt ~1,2. Dopo alcune ore precipita una piccola quantità di [PtCl₂(CH₃CN)]₂, che viene filtrato; la soluzione arancione viene quindi trattata con etilene a 3 atmosfere per 30 minuti e si osserva la precipitazione della specie *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)], incolore. Permanenze più lunghe sotto etilene portano all'annerimento della soluzione (formazione di Pt⁰).

Questa sintesi è stata ripetuta nel corso del presente lavoro sperimentale, operando a pressione ordinaria di etilene e nelle nostre mani è apparsa poco soddisfacente. Infatti le rese sono basse, si può avere contaminazione accidentale col prodotto bisnitrilico e, poiché la reazione è lenta, la lunga permanenza sotto etilene del sistema conduceva ad annerimento per formazione di platino metallico. Nel nostro caso la resa complessiva non ha mai raggiunto il 40 %, mentre sul lavoro originale essa non viene riportata.

Al contrario di quanto accade per l'isomero *trans*, il trattamento sotto vuoto anche fino a secchezza di soluzioni della specie *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] non ha mai condotto alla formazione del dimero di Zeise, rivelando come il nitrile coordinato in tale specie non sia labile.

Oltre a confermare gli spettri ¹H NMR di letteratura, sulla specie *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] abbiamo eseguito spettri ¹⁹⁵Pt NMR; tali spettri hanno mostrato con chiarezza l'accoppiamento ¹⁴N-¹⁹⁵Pt, caratterizzato da una costante J¹_{Pt-N} pari a 364 Hz.

⁹⁷ "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 73rd ed. **1992/1993**, Boca Raton - Ann Arbor - London - Tokyo.

⁹⁸ T. Iwayanagi, Y. Saito "Trans influence of some ligands on the ethylene-platinum(II) bonding in *trans*-[Pt(C₂H₄)LCl₂] complexes" *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **1975**, 11, 459.

⁹⁹ T. Weil, L. Spaulding, M. Orchin "Acetonitrile complexes of platinum(II)" *J. Coord. Chem.*, **1971**, 1, 25.

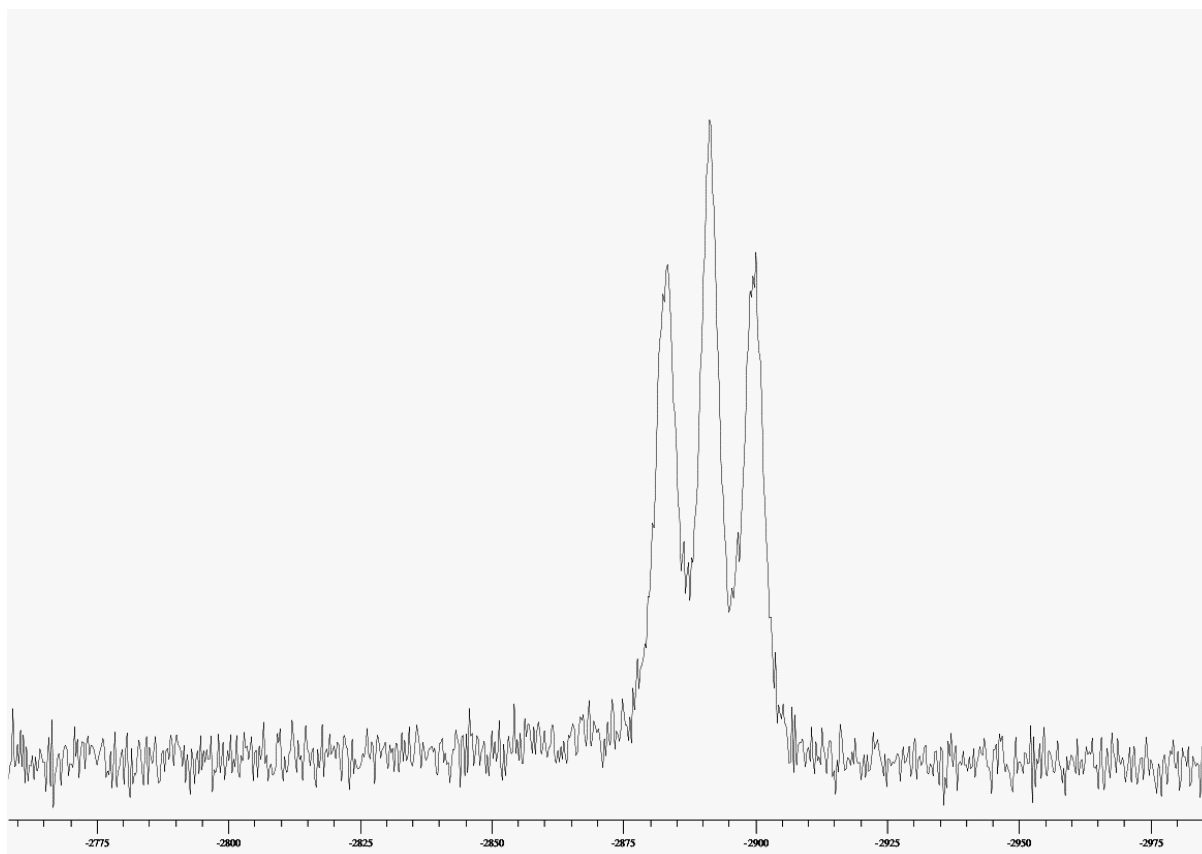


Figura D-09. Spettro ^{195}Pt NMR di $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in CD_3CN (spettro CB313Pt)

Andando a confrontare gli spettri ^{195}Pt di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, l'isomero *trans* presenta una riga stretta non strutturata, mentre l'isomero *cis* presenta un segnale strutturato dovuto all'accoppiamento ^{195}Pt - ^{14}N .

In generale, negli spettri NMR del ^{195}Pt , avente spin 1/2, è raro osservare accoppiamenti con nuclei aventi spin 1, quali ad esempio ^{14}N , ^{35}Cl o ^{37}Cl . Questo può dipendere dal tempo di rilassamento molto rapido, come nel caso dei due isotopi del cloro, oppure da un valore troppo basso della costante di accoppiamento, con conseguente inglobamento dei satelliti in un segnale largo, come accade in molti complessi azotati.

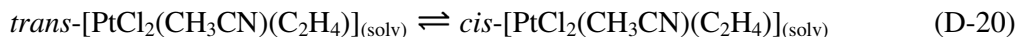
Nel caso delle specie nitriliche, invece, la costante di accoppiamento non è trascurabile rispetto alla larghezza di riga: nel corso di misure eseguite in passato nei nostri laboratori era stato osservato accoppiamento ^{195}Pt - ^{14}N per la specie *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{CO})]$, con una $J_{\text{Pt-N}} \sim 200\text{Hz}$.

Nel caso di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, la differenza notevole di forme di riga fra gli isomeri *cis* e *trans* sembrano indicare una notevole labilità del nitrile coordinato nell'isomero *trans*, i cui tempi di scambio risultano essere inferiori ai tempi di rilassamento dei nuclei, con conseguente perdita degli accoppiamenti. Al contrario, la velocità di scambio per l'isomero *cis* sembra essere parecchio inferiore, visto che tali accoppiamenti sono visibili.

Questa ipotesi è suffragata dai dati ^1H NMR, dove si osserva l'accoppiamento $J^4_{\text{H-Pt}}$ per l'isomero *cis* ma non per l'isomero *trans*; inoltre, aggiungendo nitrile libero ai campioni utilizzati per la registrazione degli spettri ^1H NMR, nel caso dell'isomero *trans* si ha coalescenza tra il segnale metilico del nitrile libero e quello del nitrile coordinato e si osserva quindi un'unica risonanza a valori di δ che si spostano via via, all'aumentare della concentrazione del nitrile, verso la posizione del nitrile libero. Invece l'aggiunta di nitrile a soluzioni dell'isomero *cis* provoca la comparsa del segnale dovuto al nitrile libero lasciando invariati i segnali dovuti al complesso.

Questi dati in aggiunta al diverso comportamento sotto vuoto prima riportato, confermano che il nitrile coordinato in *trans* all'etilene è molto più labile di quello coordinato in *cis*.

Poco sopra è stato riportato come la reazione D-18 con R=Me conduca all'isomero *trans*, e di come nel giro di alcuni giorni dalle soluzioni precipiti l'isomero *cis*. Viste le criticità della sintesi dell'isomero *cis* secondo il metodo di letteratura, si è pensato di sfruttare la differente solubilità dei due isomeri in CH₂Cl₂ per ottenere l'isomero *cis* dall' isomerizzazione del *trans*. Gli equilibri in gioco sono due, riportati in D-20 e D-21.



Se l'equilibrio D-20 fosse rapido, operando in condizioni tali che la concentrazione all'equilibrio dell'isomero *cis* sia superiore alla sua solubilità, dovremmo assistere ad una sua veloce precipitazione; l'allontanamento del *cis* dall'ambiente di reazione infatti sposterebbe l'equilibrio D-20 verso destra. Per ottenere questo risultato conviene lavorare in soluzioni concentrate, sia per favorire la cinetica di isomerizzazione sia per essere sicuri di raggiungere la solubilità dell'isomero *cis*. Conviene inoltre lavorare in presenza di piccole quantità di acetonitrile libero, per evitare la formazione di dimero di Zeise e per catalizzare l'isomerizzazione D-20¹⁰⁰.

Le reazioni sono state condotte alla temperatura di laboratorio (14 °C), con concentrazioni iniziali di isomero *trans* in CH₂Cl₂ comprese tra 0,16 e 0,20 M. Le soluzioni sono state gentilmente concentrate fino ad incipiente precipitazione, quindi lasciate a riposo.

Il precipitato, caratterizzato come *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)], è stato ottenuto in buona resa esclusivamente per le miscele lasciate a reagire per un periodo di 7-10 giorni; la resa massima, ottenuta a partire da una soluzione 0,16 M, è stata del 54%.

Per tempi brevi (2-3 giorni), il residuo solido ottenuto eliminando la fase volatile sotto vuoto, era principalmente costituito dall'isomero *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]. L'isomerizzazione da *trans* a *cis* (D-20) appare quindi lenta. Riassumendo, la reazione D-18 produce l'isomero *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] ed in soluzione tale isomero si converte lentamente nell'isomero *cis* secondo l'equilibrio D-20; l'isomero *cis*, meno solubile del *trans* in CH₂Cl₂ si separa per precipitazione.

Un controllo della velocità di isomerizzazione attraverso spettroscopia NMR ha messo in evidenza un'apparente incongruenza fra gli spettri ¹H e ¹⁹⁵Pt NMR delle miscele *cis/trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]. Infatti, spettri eseguiti sui medesimi campioni in successione temporale, non erano consistenti riguardo alla composizione della miscela: campioni in cui secondo lo spettro protonico sembrava prevalere l'isomero *trans*, mostravano un segnale apparentemente dominante del *cis* nello spettro ¹⁹⁵Pt. Controlli successivi tramite ¹H NMR mostravano ancora predominanza dell'isomero *trans*.

Una giustificazione di questa apparente incongruenza potrebbe essere legata alla diversa forma di riga nello spettro ¹⁹⁵Pt dei segnali dei due isomeri. Come detto sopra, per l'isomero *cis* si osserva un segnale strutturato e slargato, in cui è possibile calcolare una costante di accoppiamento ¹⁹⁵Pt-¹⁴N, mentre per l'isomero *trans* si osserva un segnale stretto. E' stato ipotizzato che le due specie rilassino in maniera differente, secondo tempi ben diversi, con una conseguente inaffidabilità degli integrali sottesi. Ulteriori prove sperimentali saranno necessarie per suffragare tale ipotesi.

La reazione D-18 è stata affrontata anche nel caso di R = Et: i risultati sono analoghi a quelli ottenuti per l'acetonitrile. Anche in questo caso il primo prodotto di reazione presenta accoppiamenti Pt-H solo per il segnale dell'etilene coordinato, a 4,82 ppm (J²_{Pt-H} = 66 Hz). I segnali dovuti ai protoni del nitrile coordinato cadono a 2,79 ppm (quadrupletto) e 1,42 ppm (tripletto).

¹⁰⁰ M.L. Tobe "Inorganic Reaction Mechanism" 1972, Nelson Ed. London.

Trattando sotto vuoto le soluzioni del prodotto, così come nel caso del derivato con acetonitrile, si osserva parziale conversione a dimero di Zeise, che diventa totale se l'operazione viene protratta nel tempo o ripetuta più volte. Lo spettro ^{195}Pt NMR presenta un segnale stretto a -2983 ppm. In analogia con i risultati ottenuti nel caso dell'acetonitrile, riteniamo che questo prodotto sia *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. In questo complesso il propionitrile coordinato sembra essere ancora più labile dell'acetonitrile nel complesso analogo: infatti la formazione del dimero di Zeise per spostamento dell'equilibrio D-19 in seguito al trattamento sotto vuoto, è stato osservato sia in toluene ($T_{\text{eb}} = 110\text{ }^\circ\text{C}$), che in CH_2Cl_2 ($T_{\text{eb}} = 40\text{ }^\circ\text{C}$), a fronte di una temperatura di ebollizione del propionitrile ($97\text{ }^\circ\text{C}$ ⁹⁷) più alta di quella dell'acetonitrile.

Anche nel caso del propionitrile, soluzioni concentrate di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in diclorometano, lasciate riposare per alcuni giorni, mostravano la formazione di un precipitato incolore. Questo prodotto è stato separato per filtrazione e caratterizzato attraverso spettroscopia NMR. Nello spettro protonico si osserva un segnale a 4,63 ppm con satelliti ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62\text{ Hz}$) attribuibile all'etilene coordinato, un quadrupletto a 2,82 ppm ed un tripletto a 1,40 ppm attribuibili rispettivamente al metilene ed al metile del nitrile coordinato. Lo spettro ^{195}Pt NMR presenta un segnale strutturato piuttosto slargato, che consente comunque di stimare una $J_{\text{Pt-N}}$ di 340 Hz.

Vista l'analogia nel comportamento e negli spettri NMR, si ritiene che quest'ultimo prodotto sia l'isomero *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. E' stata effettuata la sintesi di questo isomero anche seguendo il metodo di letteratura descritto per l'analogo di acetonitrile, con rese tuttavia modeste (8,5 %).

L'NMR si conferma essere un'eccellente tecnica analitica per l'individuazione di queste specie e per comodità i dati ottenuti durante il presente lavoro di tesi sono riassunti in tabella D-06

specie	$\text{CH}_2=\text{CH}_2/\delta$	$\text{CH}_3\text{ nitrile}/\delta$	$\text{CH}_2\text{ nitrile}/\delta$	$^{195}\text{Pt NMR}/\delta$
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$	4,63 (62) <i>a</i> 4,63 (62) <i>b</i>	2,42 (13) <i>a</i> 2,50 (13) <i>b</i>		-2883 (364) <i>a</i> -2906 (broad) <i>b</i>
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$	4,83 (72) <i>b</i>	2,45 <i>b</i>		-2983 <i>b</i> ; -2987 <i>c</i>
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$	4,62 (62) <i>b</i>	1,37 <i>b</i>	2,82 <i>b</i>	-2901 (340) <i>b</i> -2897 (340) <i>c</i>
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$	4,82 (~70) <i>b</i>	1,42 <i>b</i>	2,79 <i>b</i>	-2983 <i>c</i> ; -3004 <i>t</i>

Tabella D-06. Segnali ^1H e ^{195}Pt NMR delle specie $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$; i valori sono in ppm, fra parentesi sono riportate le costanti di accoppiamento ^1H - ^{195}Pt o ^{195}Pt - ^{14}N espresse in Hz; le lettere indicano il solvente: *a* = CD_3CN , *b* = CDCl_3 , *c* = CH_2Cl_2 , *t* = toluene

Competizione propionitrile/etilene

Nel corso dell'Introduzione sono stati esaminati alcuni dati di letteratura in merito alla competizione tra olefine e nitrili per i centri di platino(II) e di palladio(II). Questi dati non consentono di prevedere l'andamento di una determinata reazione in un verso o nell'altro probabilmente perché i legami in gioco hanno un'energia confrontabile.

Durante il presente lavoro di tesi è stata indagata la competizione fra propionitrile ed etilene nella coordinazione al platino(II).

$[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$ come miscela dei due isomeri è stato solubilizzato in CH_2Cl_2 e trattato con etilene ($P_{\text{etilene}} = 1\text{ atm}$) per parecchi giorni, seguendo l'evolversi del sistema attraverso spettri ^{195}Pt NMR. Le aliquote prelevate di volta in volta non hanno subito alcun trattamento, ad eccezione dell'aggiunta di poche gocce di C_6D_6 .

La solubilità dell'etilene in diclorometano a 22 °C è di circa 0,1 moli per litro¹⁰¹, pertanto il rapporto molare etilene/Pt presente nella soluzione era di circa 4, mentre il rapporto molare etilene/propionitrile era di circa 2.

All'inizio, il sistema presentava i segnali a -2272 e -2348 ppm dovuti ai due isomeri *cis*- e *trans*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)₂]; dopo 4 giorni accanto a questi segnali si osservò un segnale a -2897 ppm, con $J^1_{\text{Pt-N}}=340$ Hz, caratteristico della specie *cis*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)]. A questo punto fu introdotta una quantità catalitica di SnCl₂⁶⁹. Gli spettri registrati nei 6 giorni successivi hanno mostrato la scomparsa dei segnali dovuti ai due isomeri del precursore e la presenza dei segnali dovuti ai due isomeri *cis* e *trans*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)] ed a [PtCl₂(C₂H₄)₂].

Durante questa prova, non si è assistito alla precipitazione di *cis*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)], ma questo è giustificato dalla concentrazione analitica relativamente bassa del platino in soluzione (0,026 M), che è di un ordine di grandezza inferiore rispetto alle soluzioni da cui si era avuta precipitazione di *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)], che per di più è meno solubile del derivato di propionitrile. In base agli integrali degli spettri registrati dopo 12 giorni, il segnale predominante è quello dovuto al *cis*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)], occorre però precisare che, come visto in precedenza, gli integrali sottesi di spettri ¹⁹⁵Pt NMR non costituiscono elemento sufficiente per una valutazione quantitativa. Certo è il risultato qualitativo: l'etilene è stato dunque in grado di spostare quantitativamente il primo legante propionitrilico e parzialmente il secondo. In queste condizioni, l'etilene ed il propionitrile sembrano avere una basicità paragonabile rispetto al platino.

Lo studio del sistema è stato affrontato anche dal versante opposto: [PtCl₂(C₂H₄)₂] è stato solubilizzato in propionitrile; scopo della prova era studiare la competizione fra etilene e propionitrile nella coordinazione al platino in presenza di un forte eccesso del secondo legante. La rottura del ponte ad alogeno secondo la reazione D-20 è immediata e la soluzione gialla ottenuta è stata lasciata riposare per lungo tempo sotto atmosfera di argon, onde essere sicuri che si raggiungesse l'equilibrio. Trascorsi circa due mesi una aliquota della soluzione è stata prelevata, portata a secco ed il residuo solido è stato solubilizzato in CDCl₃. Lo spettro ¹H NMR ha rivelato la presenza di una miscela di prodotti: dal segnale a 4,62 ppm ($J^2_{\text{Pt-H}} = 62$ Hz) si evinceva la presenza della specie *cis*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)]. I segnali dovuti al nitrile coordinato in questo complesso risultavano sovrapposti ad altri segnali, attribuibili ai due isomeri geometrici di [PtCl₂(CH₂CH₃CN)₂]. Dal confronto degli integrali si può stimare un rapporto molare di circa 1 tra *cis*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)] e [PtCl₂(CH₂CH₃CN)₂]. Mantenendo dunque *trans*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)] in propionitrile per lungo tempo, è possibile osservare parziale sostituzione dell'etilene da parte del propionitrile, ma la reazione non è quantitativa.

Etilene e propionitrile sembrano quindi avere una basicità paragonabile rispetto al platino: un forte eccesso di propionitrile è stato infatti in grado di spingere l'equilibrio verso la formazione di [PtCl₂(CH₃CH₂CN)₂], mentre un lieve eccesso di etilene ha condotto alla formazione di piccole quantità di [PtCl₂(C₂H₄)₂].

Reazioni con CO

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata la reattività verso il CO delle specie [PtCl₂(C₂H₄)₂], [PtCl₂(1-ottene)]₂ e [PtCl₂(C₂H₄)(Et₂NH)] nel tentativo di ottenere specie miste, contenenti sia il CO che l'alchene quali leganti al platino.

La specie [PtCl₂(CO)(1-ottene)] era già stata preparata in passato nei nostri laboratori⁹¹ partendo da *cis*-[PtCl₂(CO)₂]. La reazione D-22 era stata condotta in atmosfera di CO e con un rapporto molare 1-ottene / Pt = 60.



¹⁰¹ A. Siedell "Solubilities of inorganic and organic compounds", 1988, 5th ed., Wiley- Interscience publ., New York.

Nel corso del presente lavoro, si è giunti alla sintesi di $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ partendo dal dimero di Zeise. . Una soluzione di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ in diclorometano fu trattata con 1-ottene come descritto nel paragrafo precedente, secondo la reazione D-14. Successivamente, la miscela di reazione fu posta in atmosfera di CO in presenza di un rapporto molare 1-ottene/Pt pari a 60. Nel giro di 3 ore e mezza il colore della soluzione virò gradatamente al giallo paglierino; la presenza di una banda IR in fase liquida a 2125 cm^{-1} , riportata in letteratura come propria della specie $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ indicò che si era svolta la reazione D-23



Il solvente fu svaporato ed il residuo giallo chiaro, trattato con eptano, fu filtrato ed infialato, con una resa del 66%.

Se gli spettri IR (2125 cm^{-1}) e ^{195}Pt NMR (-3728 ppm in CDCl_3) sono in accordo con quelli di letteratura (rispettivamente 2124 cm^{-1} , -3708 ppm in C_6D_6); lo spettro ^1H NMR da noi registrato in CDCl_3 , che analizzeremo nel dettaglio, mostra un marcato effetto solvente rispetto a quello di letteratura, registrato in C_6D_6 .

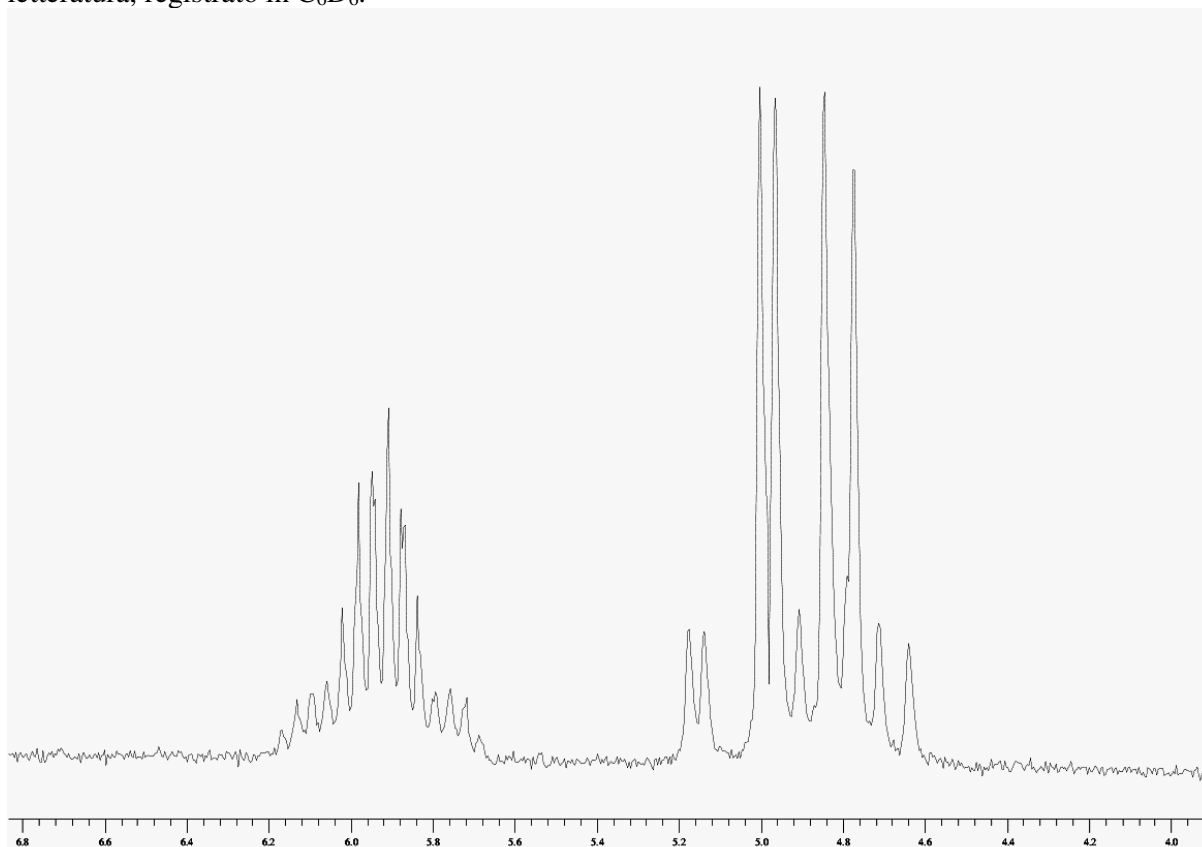


Figura D-10. Dettaglio dello spettro ^1H NMR di $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ in CDCl_3 (spettro CB216H)

E' conveniente confrontare questo spettro con quello precedentemente descritto (Figura D-04) della specie $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$ rispetto al quale si guadagna in risoluzione. Nello spettro in esame si notano i satelliti dei due doppietti dovuti ai protoni olefinici terminali, le cui costanti di accoppiamento sono rispettivamente $J_{\text{Pt-H}}^2 = 54\text{ Hz}$ per il doppietto a campi più alti e $J_{\text{Pt-H}}^2 = 70\text{ Hz}$ per quello a campi più bassi. Il segnale di multipletto a 5,9 ppm è attribuibile al protone c di figura D-06, mentre le attribuzioni dei picchi dei due doppietti sono in tabella D-07.

segnale	protone	picchi	satellite destra	satellite sinistra	J^2_{Pt-H} (Hz)	J^2_{H-H} (Hz)
4,81	b	4,77	4,64	4,91	54	16
		4,85	4,71	(4,98)		
4,98	a	4,96	(4,79) §	5,14	70	8
		5,00	(4,83)	5,18		

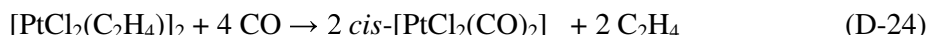
Tabella D-07. Risonanze protoniche e attribuzione dei satelliti dei due doppietti dello spettro di *cis*-[PtCl₂(CO)(1-ottene)]; per le lettere relative ai protoni si fa riferimento alla figura D-06. Fra parentesi i segnali coperti da segnali più intensi, il simbolo § indica che la punta del segnale è comunque individuabile. I valori sono in ppm.

Dal confronto fra gli spettri ¹H NMR eseguiti in benzene nei nostri laboratori su *cis*-[PtCl₂(CO)(1-ottene)] sintetizzato da [PtCl₂(CO)₂]⁹¹ e quelli del presente lavoro di tesi emerge un notevole effetto solvente. I segnali olefinici sono spostati di circa 1 ppm; tale spostamento non è omogeneo per i tre segnali: in cloroformio i segnali dei due protoni legati al carbonio olefinico terminale sono molto più vicini fra loro, con sovrapposizione dei satelliti, rispetto agli spettri in benzene. In tabella D-08 sono confrontati i vari spettri della specie [PtCl₂(CO)(1-ottene)].

solvente	Ha	Hb	Hc
C ₆ D ₆	3,75 (53; 15)	4,35 (69; 7)	5,35
CDCl ₃	4,81 (54; 16)	4,98 (70; 8)	5,91

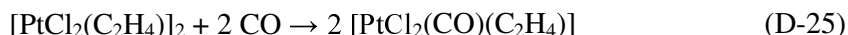
Tabella D-08 Segnali dei protoni olefinici negli spettri ¹H NMR di *cis*-[PtCl₂(CO)(1-ottene)] in benzene e in CDCl₃; i valori sono in ppm, fra parentesi le costanti di accoppiamento Pt-H e H-H espresse in Hz.

In letteratura è riportata la reazione fra dimero di Zeise e CO in eccesso¹⁰² (reazione D-24), che conduce alla formazione di *cis*-[PtCl₂(CO)₂].



A partire da *trans*-[PtCl₂(CO)]₂ in CDCl₃ in atmosfera di etilene, si era avuta evidenza spettroscopica della formazione di [PtCl₂(CO)(C₂H₄)]. Sebbene sia previsto che questa reazione dia come prodotto cinetico l'isomero *trans*, data l'isomeria del precursore e dato che il monossido di carbonio ha un effetto *trans* maggiore di quello del legante cloruro, è presumibile che si formi l'isomero *cis*¹⁰², dato che le specie PtCl₂(CO)(olefina) caratterizzate sono tutte *cis* e non si è mai raccolta evidenza spettroscopica (neanche a bassa temperatura) di formazione di isomeri *trans* a partire da *trans*-[PtCl₂(CO)]₂ e olefina.

Durante il presente lavoro, il dimero di Zeise è stato trattato con un equivalente di CO (rapporto molare Pt / CO = 1); la reazione è stata condotta a 0 °C onde aumentare la solubilità dei gas nel toluene, usato come solvente di reazione.



Un controllo IR sulla miscela di reazione ha mostrato la formazione del prodotto (reazione D-25) che presenta una banda a 2120 cm⁻¹ (la letteratura riporta 2125 cm⁻¹ in CDCl₃). Lo spettro ¹⁹⁵Pt NMR eseguito sempre sulla miscela di reazione mostra l'assenza del segnale dovuto al dimero di Zeise ed un segnale a -3768 ppm attribuito a [PtCl₂(CO)(C₂H₄)] (la letteratura non riporta la

¹⁰² H. Alper, Y. Huang, D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, N. Pasqualetti, C. A. Veracini "Synthesis of Carbonyl-Olefin Complexes of Platinum(II), PtX₂(CO)(olefin), and the Catalytic Hydrochlorination of Olefins" *Organometallics*, **1991**, 10, 1665.

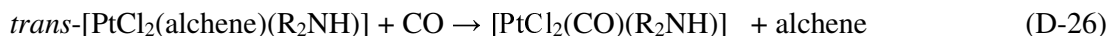
caratterizzazione ^{195}Pt NMR di questa specie). Le successive operazioni necessarie per recuperare il prodotto, però, non hanno consentito di isolarlo puro, ma in miscela con $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, $[\text{PtCl}_2(\text{CO})]_2$ e $[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]$. Tutte le specie sono state identificate mediante ^{195}Pt NMR.

La solubilizzazione della miscela in toluene e la successiva esposizione ad un'atmosfera di etilene ha condotto di nuovo alla specie voluta come prodotto singolo in soluzione, caratterizzato tramite ^{195}Pt NMR, accompagnato da parziale decomposizione a nero di platino.

Ulteriori studi si rendono necessari per ottimizzare il recupero della specie $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, sintetizzabile, come abbiamo visto, mediante trattamento del dimero di Zeise con una quantità stechiometrica di CO.

La sintesi di specie del tipo *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{ammina})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ è nota in letteratura: nell'Introduzione è stato visto come essa possa essere condotta mediante apertura del ponte a cloruro a partire dal dimero di Zeise e ammina come da reazione I-15. La nostra preparazione della specie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ non si è discostata da tale metodo: una sospensione di dimero di Zeise in cloroformio è stata trattata con dietilammina in lieve eccesso (rapporto molare ammina/Pt = 1), con solubilizzazione istantanea del solido e formazione del prodotto *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, identificato essere l'unica specie in soluzione mediante ^1H NMR. Il prodotto è stato ottenuto anche attraverso trattamento con dietilamina di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, con R = Me, Et, come sarà visto in seguito.

Il monossido di carbonio è in grado di sostituire alcheni coordinati al platino in *trans* ad un'ammina secondaria¹⁰³, secondo la reazione D-26



Nel corso del presente lavoro di tesi è stata condotta la reazione D-27 e $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{Et}_2\text{NH})]$ è stato trattato in diclorometano con un eccesso di CO ($P_{\text{CO}} = 1$ atm). Dopo circa due ore la miscela di reazione è stata svaporata fino a secchezza ed il residuo solido infialato. Un'esposizione al CO superiore alle due ore circa conduce ad un annerimento della soluzione con precipitazione di nero di platino.



Il prodotto mostra una banda carbonilica negli spettri IR a 2125 cm^{-1} , accompagnata da una banda poco intensa a 3225 cm^{-1} , dovuta allo stiramento N-H dell'ammina coordinata.

In letteratura, esempi di specie $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{ammina})]$ sono rari, una delle poche strutture cristalline note è quella di $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{pz})]$ ¹⁰⁴, dove pz = pirazolina.

Le specie carboniliche $[\text{PtCl}_2(\text{CO})\text{L}]$ (L = C_2H_4 , 1-ottene, NHET_2) descritte in questo paragrafo si son rivelate estremamente sensibili all'umidità: contaminazioni anche minime con l'atmosfera durante le normali manipolazioni eseguite con tecniche di Schlenk, infatti, portavano alla veloce formazione di nero di platino.

Parte terza. Reattività verso NHET_2

Attacchi con dietilammina su $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$

Nel corso del presente lavoro di tesi, attraverso numerose prove condotte in differenti condizioni, è stata studiata la reattività verso dietilammina delle specie *cis* e *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. I

¹⁰³ Comprehensive Coordination Chemistry, ed Pergamon Press, **1987**, vol 5, cap 52.4.4.1, pag 379.

¹⁰⁴ D.A. Johnson, A.W. Cordes, B.A. Fithenkelley "Pyrazolato bridged binuclear complexes of platinum(II) with carbonyl ligands" *J. Coord. Chem.*, **1994**, 3, 1.

potenziali esiti della reazione sono: attacco nucleofilico al centro metallico con sostituzione dell'etilene o con sostituzione del nitrile, attacco nucleofilico all'etilene o al nitrile coordinati.

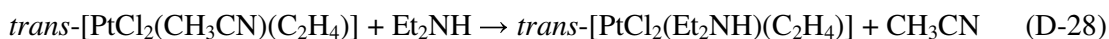
Alcuni esempi di attacchi nucleofilici su olefine o nitrili coordinati al platino, sebbene su substrati diversi, sono già stati presentati nel corso dell'introduzione (reazioni I-18, I-27 e I-28).

Durante gli studi condotti sulla specie *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] eseguiti nel presente lavoro di tesi, essa è stata sempre generata *in situ*, onde essere certi della sua purezza isomerica ed evitare contaminazioni con eventuale *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] che si può formare per isomerizzazione.

[PtCl₂(C₂H₄)]₂ è stato trattato con 10 ml di CH₃CN con formazione di una soluzione gialla di *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] 0,1 M; a tale soluzione sono stati aggiunti 4,6 ml di una soluzione di dietilammina in acetonitrile $2,5 \times 10^{-2}$ M, con un conseguente rapporto molare ammina/Pt = 1.

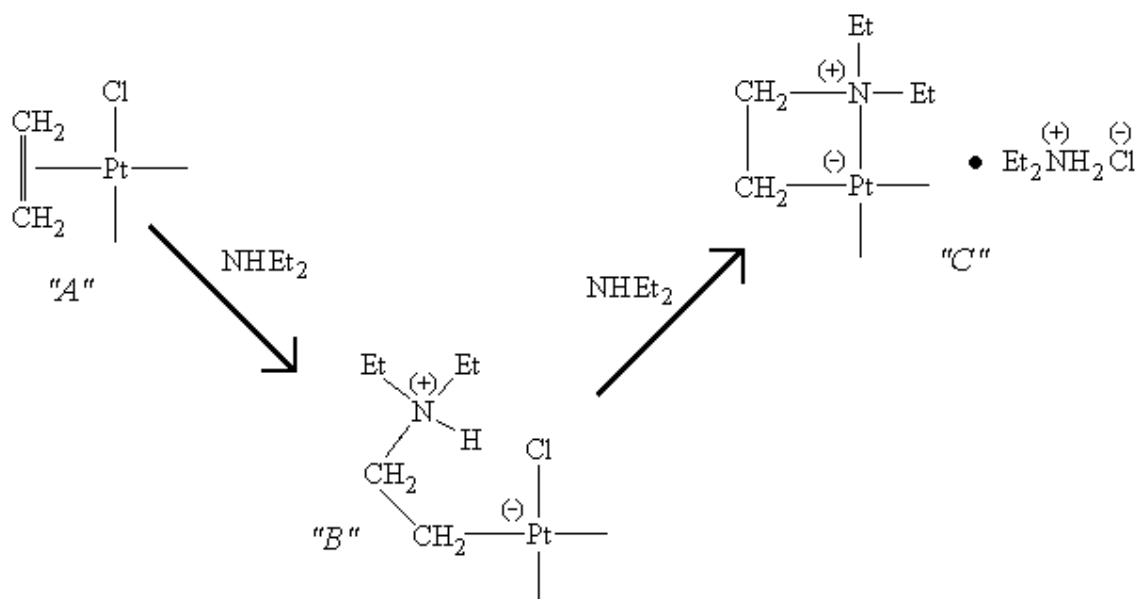
Un'aliquota della miscela di reazione è stata svaporata a secchezza e ripresa con CDCl₃: lo spettro ¹⁹⁵Pt NMR mostrava la presenza di una sola specie, caratterizzata da un picco a -2986 ppm. Lo spettro ¹H NMR mostrava la presenza di etilene coordinato, con un picco a 4,63 ppm ed una J²_{Pt-H} = 60 Hz, di due multipletti a 3,3 e 2,9 ppm e di un tripletto a 1,54 ppm; tale spettro è compatibile con la specie [PtCl₂(Et₂NH)(C₂H₄)]: il tripletto a 1,54 ppm, ed i multipletti a circa 3,3 e 2,9 ppm sono infatti attribuibili rispettivamente ai gruppi metilici ed ai metileni diastereotopici dell'ammina coordinata. Pur essendo la specie in esame nota in letteratura, non siamo stati in grado di rintracciare i dati spettroscopici NMR di caratterizzazione.

Risultati analoghi si sono avuti nelle prove in cui *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] è stato trattato con un singolo equivalente di dietilammina, che è dunque in grado di sostituire l'acetonitrile coordinato al platino in *trans* all'etilene, secondo la reazione D-28



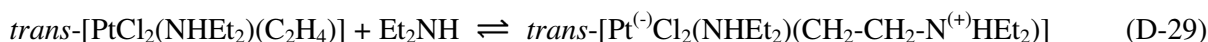
Alla soluzione sono quindi stati aggiunti ulteriori equivalenti di ammina corrispondenti a rapporti molarli ammina/Pt da 1 fino a 13. Successivi spettri ¹⁹⁵Pt NMR eseguiti sulla miscela di reazione hanno mostrato che si forma un unico prodotto con segnale a -3168 ppm, costituito dalla specie zwitterionica derivante dall'attacco del nucleofilo all'etilene coordinato (vedi specie "B" nello Schema D-02), come già riportato dalla letteratura (reazione I-18)¹⁰⁵, indipendentemente dall'eccesso di ammina utilizzato. Quindi, sebbene ci si potesse aspettare che un eccesso di ammina consentisse la deprotonazione della specie zwitterionica e la sua eventuale successiva evoluzione (vedi Schema D-02), l'esperimento effettuato mostra che essa risulta stabile, per tempi dell'ordine di qualche giorno, in presenza di ammina.

¹⁰⁵ A. Panunzi, A. De Renzi, G. Paiaro "Addition Reactions on Coordinated Olefinic Ligands III. Trans Addition of a Nucleophile to a Platinum(II) Coordinated Simple Olefin" *J. Am Chem Soc.*, **1970**, 92, 3488.



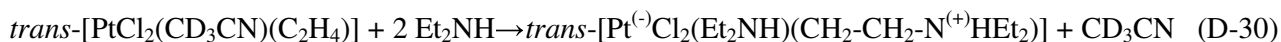
Schema D-02. Possibile decorso di attacco amminico su etilene coordinato al platino

Misure NMR sono state eseguite anche su aliquote della miscela di reazione portate a secco e riprese con CDCl_3 . Gli spettri ^{195}Pt mostravano sempre la presenza di due picchi, uno a -2986 , attribuibile a $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, ed un secondo a -3172 dovuto alla specie zwitterionica. Questo risultato è in accordo con i dati di letteratura che riportano le reazioni del tipo I-18 come reazioni di equilibrio. La costante di equilibrio a 298°K per la reazione D-29 corrisponde a 12.¹⁰⁶



Gli spettri protonici mostravano un segnale caratteristico a $1,7$ ppm, caratterizzato da una $J_{\text{Pt-H}}^2$ pari a 88 Hz (vedere figura) dovuto ai protoni sull'atomo di carbonio in α al platino, in accordo con quanto riportato in letteratura¹⁰⁷.

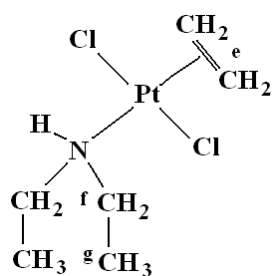
In un altro esperimento il dimero di Zeise è stato solubilizzato in CD_3CN con formazione di $\text{trans}[\text{PtCl}_2(\text{CD}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. E' stato quindi aggiunto un eccesso di ammina e sono stati eseguiti spettri ^1H , ^{13}C e ^{195}Pt NMR dai quali si è visto come la formazione dell'alchil-zwitterione decorra nel giro di pochi minuti, secondo la reazione D-30



Gli spettri NMR hanno permesso la caratterizzazione della specie. In particolare è stato visto come il CH_2 in α al platino, negli spettri ^{13}C NMR, risuoni a δ negativo, $-11,1$ ppm. Le risonanze sono fornite nelle tabelle D-09 e D-10, con riferimento alle figure D-11 e D-12

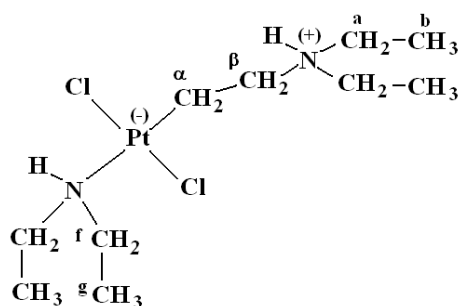
¹⁰⁶ B. Giuseppe, N. Giovanni "Formation of platinum-enamine complexes by reaction of Zeise's salt with secondary amines" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3021.

¹⁰⁷ D. Hollings, M. Green, D.V. Claridge "Nucleophilic attack on olefins coordinated to platinum" *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 54, 399.



protoni	segnale
e	4,63(60)
f	3,30 (m) + 2,90 (m)
g	1,54 (t)

Figura D-11 e Tabella D-09. $\text{trans-[PtCl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ e sue risonanze ^1H NMR in CDCl_3 ; i valori sono espressi in ppm, fra parentesi le $J_{\text{Pt-H}}$ in Hz. (m) = multipletto, (t) = tripletto.



nuclei	^1H	^{13}C
α	1,72 (88)	-11,1 (724)
β	2,77 (t)	59,5 (146)
a	2,89 (m)	47,4 oppure 47,2
b	1,38 (t)	14,8 oppure 10,0
f	2,64 (qua)	47,4 oppure 47,2
g	1,01 (t)	14,8 oppure 10,0

Figura D-12 e Tabella D-10. $\text{trans-[Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$ e sue risonanze ^1H e ^{13}C NMR in CD_3CN ; i valori sono espressi in ppm, fra parentesi le $J_{\text{Pt-H}}$ in Hz. , (t) = tripletto; (qua) = quadrupletto, (m) = multipletto.

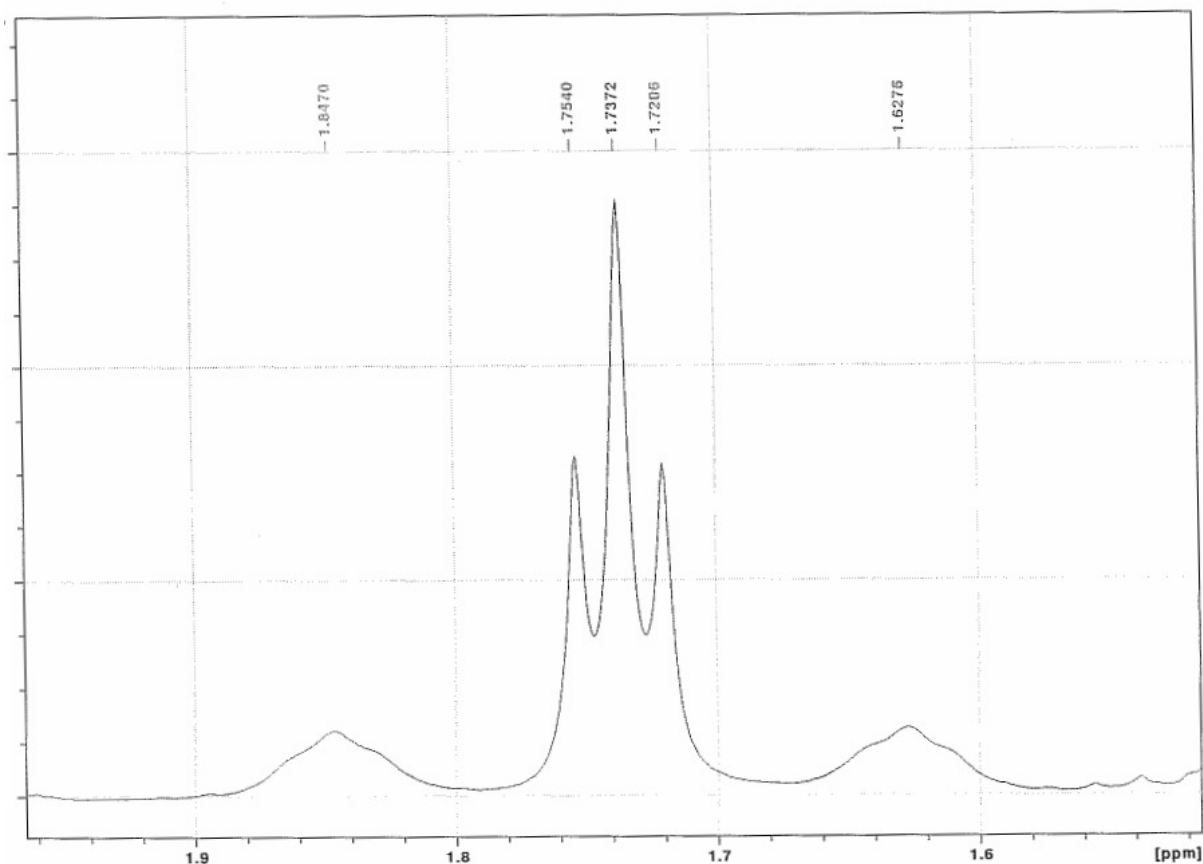


Figura D-13. Dettaglio del segnale dei protoni legati al C α nello spettro ^1H NMR (400 MHz) per la specie $\text{trans-}[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$.

Da questi risultati appare quindi chiaro come, trattando $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ con dietilammina, il primo equivalente di ammina conduca alla sostituzione del nitrile coordinato (reazione D-28), mentre il secondo attacchi l'etilene, generando un alchil-zwitterione (reazione D-30); la seconda reazione risulta reversibile per cui il complesso $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ è ottenibile anche per reazione del dimero di Zeise con eccesso di ammina condotta in toluene, seguita da concentrazione fino a secchezza della miscela: in questa fase di evaporazione del solvente sotto vuoto si ha infatti anche eliminazione dell'ammina legata all'etilene.

Sono stati condotti studi anche sulla reazione con dietilammina della specie $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$; anche in questo caso il precursore venne generato *in situ* per garantirne la purezza isomerica. Una sospensione di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ in toluene fu trattata con propionitrile (rapporto molare propionitrile/Pt = 10): la completa solubilizzazione del solido accompagnata dal pronto viraggio dall'arancione al giallo testimoniarono la formazione di $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ secondo la reazione D-18. La soluzione fu quindi trattata con dietilammina per un rapporto molare ammina/Pt = 25 e successivamente portata a secchezza; il solido ceroso fu trattato con eptano ed infialato.

Lo studio NMR del prodotto infialato mette in luce una reattività analoga a quella dell'analogo substrato di acetonitrile. Lo spettro ^{195}Pt NMR mostrò infatti la presenza di un prodotto unico, con un segnale a -2988 ppm (CDCl_3), dovuto a $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Lo spettro ^1H convalidò questa attribuzione.

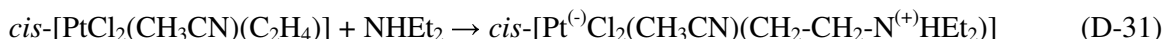
La formazione di $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ è giustificabile facilmente dall'esperienza maturata con l'analogo di acetonitrile: il legante propionitrilico è stato sostituito dalla dietilammina. Per quanto riguarda invece l'etilene, il trattamento sotto vuoto in solvente meno volatile dell'ammina,

ha spostato completamente a sinistra l'equilibrio di formazione della specie alchil-zwitterionica (reazione D-29) con completa liberazione di ammina.

E' stata studiata la reattività verso dietilammina anche per la specie *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]. Una soluzione contenente *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] in una miscela circa 1:1 in volume di CD₃CN e C₆D₆ fu trattata con un eccesso di dietilammina e furono quindi registrati spettri ¹⁹⁵Pt NMR. Nella prima ora dall'aggiunta si osservò la scomparsa del segnale dovuto al precursore mentre era presente un segnale di grande intensità a -3468 ppm, accompagnato da un segnale assai meno intenso a -3219 ppm; a circa 3 h 30 min, i due segnali erano di intensità comparabile; spettri eseguiti nei giorni successivi mostravano esclusivamente il segnale a -3219 ppm, con totale scomparsa dell'altro picco. Questa indagine preliminare mostrava come nel caso di attacco sull'isomero *cis* i prodotti di reazione evolvano nel tempo.

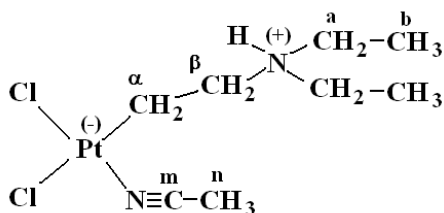
Venne quindi condotto uno studio più sistematico, iniziando da un rapporto Pt/ammina = 1, condotto in un tubicino NMR, in CD₃CN come solvente, e monitorato nel tempo. Nei minuti successivi all'aggiunta si poté assistere alla progressiva scomparsa del segnale protonico del precursore relativo all'etilene coordinato (4,63 ppm, J²_{Pt-H}=62 Hz) con nascita del segnale caratteristico dei protoni del carbonio alchil-zwitterionico in α al platino, già osservato per la specie *trans*, che in questo caso cadeva a 1,57 ppm (J²_{Pt-H} = 76 Hz). La presenza del carbonio alchil-zwitterionico in α al platino è stata confermata da uno spettro ¹³C NMR, che mostra un segnale a -12,6 ppm (J_{Pt-C} 736 Hz); nel seguito della discussione tale atomo sarà chiamato convenzionalmente Cα. Un segnale a 2,35 ppm (J⁴_{Pt-H} = 16 Hz) nello spettro ¹H NMR ed un segnale a 4,7 ppm nello spettro ¹³C NMR indicavano la presenza di acetonitrile coordinato.

Diversamente dall'isomero *trans*, quindi, facendo reagire *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] con un singolo equivalente di dietilammina è l'etilene a subire attacco, e l'acetonitrile coordinato non subisce sostituzione (reazione D-31).



Nel giro di una decina di ore fu osservata la nascita, negli spettri ¹H NMR, di un segnale di singoletto a 1,97 ppm caratteristico dell'acetonitrile libero, con diminuzione dell'intensità del segnale dell'acetonitrile coordinato, indice di come vi fosse stato parziale scambio fra solvente deuterato e legante.

La specie *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(CH₃CN)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)], che presenta un segnale al ¹⁹⁵Pt NMR a -3465 ppm (CD₃CN), è stata completamente caratterizzata sia mediante ¹H NMR che ¹³C NMR; i valori sono forniti in tabella D-11. I due gruppi etilici dell'alchil-zwitterione non risultano equivalenti; probabilmente a causa di una rotazione impedita a causa della formazione per formazione di un legame a idrogeno intramolecolare (vedere più avanti).



gruppo	¹ H	¹³ C
α	1,57 (76)	-12,7 (736)
β	~2,8	54,4
a	~2,8; 2,91 (qua)	46,2; 47,8
b	1,17 (t); 1,34(t)	10,1; 14,6
m	-	115,0
n	2,32 (16)	4,7

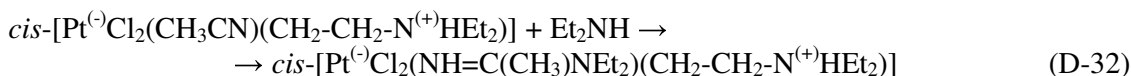
Figura D-14 e tabella D-11. *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(CH₃CN)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)] e sue risonanze ¹H e ¹³C NMR in CD₃CN; i valori sono espressi in ppm, fra parentesi le J_{Pt-H} in Hz. , (t) = tripetto ; (qua) = quadrupetto, (m) = multipetto.

Nel giro di alcuni giorni i tubicini NMR, preparati sotto argon ma chiusi in maniera non ermetica, mostravano scurimento della soluzione, accompagnato da un aumento di viscosità. Gli spettri mostravano un deterioramento con formazione di una miscela di prodotti difficilmente identificabili.

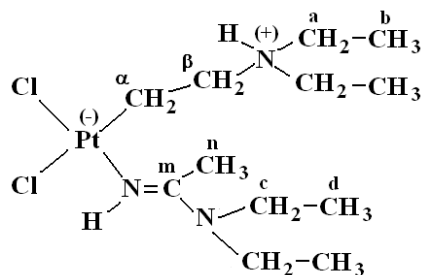
Lavorando sempre in CD₃CN con rapporto molare dietilammina/Pt =4, nel giro di alcune decine di minuti fu osservato lo svolgersi della reazione D-31, confermata dalla presenza dei segnali dei protoni del nitrile coordinato e del C α nello spettro protonico, e dal segnale a -3465 nello spettro ¹⁹⁵Pt NMR. Nel giro di un giorno o due, come già osservato nella prova preliminare, il prodotto della reazione D-31 si è ulteriormente evoluto: la nuova specie, caratterizzata da una risonanza ¹⁹⁵Pt a -3214 ppm (CD₃CN), presentava un segnale negli spettri ¹³C NMR intorno ai 160 ppm, tipico dell'atomo di carbonio ammidinico M-N(H)=C; negli spettri ¹H NMR, inoltre, si assisteva alla scomparsa del segnale dovuto al nitrile coordinato, accompagnata dalla nascita di un singoletto a 2,52 ppm attribuibile al metile siglato con la lettera n nella figura D-15.

Negli spettri ¹³C NMR, è stato possibile assistere alla progressiva diminuzione dei segnali metilici a 10,1 e a 14,6 ppm, che abbiamo in precedenza attribuito ai nuclei di carbonio di tipo b del composto schematizzato in Figura D-14, con nascita di due nuovi segnali a 9,4 e 14,5 ppm, che attribuiamo ai nuclei di carbonio di tipo b del composto schematizzato in Figura D-15. Comportamento analogo si è avuto per i segnali dovuti ai nuclei di carbonio di tipo a del composto in Figura D-14 a 46,2 e 47,8 ppm, che diminuiscono di intensità mentre nascono e si sviluppano segnali a 46,4 e 47,4 ppm attribuiti ai nuclei di carbonio di tipo a del composto in Figura D-15. Parallelamente, si è assistito inoltre alla nascita di due segnali, uno a 44,4, l'altro a 13,4 ppm che sono stati attribuiti ai nuclei di carbonio di tipo c e di tipo d del composto in Figura D-15. La nuova specie presenta il segnale dei protoni legati a C α a 1,4 ppm (¹H) ed il segnale del C α a -13,0 ppm.

L'insieme di questi dati ha permesso quindi di identificare il prodotto finale come *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NH=C(CH₃)NEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)], derivato dall'attacco di un secondo equivalente di dietilammina al nitrile coordinato, con formazione di un legante ammidinico, secondo la reazione D-32



La specie *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NH=C(CH₃)NEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)] presenta un segnale a -3214 ppm (CD₃CN) nello spettro ¹⁹⁵Pt NMR, Tutti i dati ¹H e ¹³C NMR finora discussi sono riassunti in Tabella D-12.



gruppo	¹ H	¹³ C
α	1,40	-13,0
β	2,85 (t)	55,3
a	3,01 (qua); 3,35 (qua)	46,4; 47,4
b	1,22 (t); 1,36(t)	9,4; 14,8
c	3,32 (m)	44,4
d	1,08 (t)	13,4 (b)
m	-	163,6
n	2,52 (s)	23,2

Figura D-15 e tabella D-12. *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NH=C(CH₃)NEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)] e sue risonanze ¹H e ¹³C NMR in CD₃CN; i valori sono espressi in ppm, fra parentesi le costanti di accoppiamento Pt-H PtC in Hz. ; (s) = singoletto, (t) = tripletto ; (qua) = quadrupletto, (m) = multipletto, (b) = segnale slargato; la correlazione fra segnali ¹H e ¹³C NMR è stata ottenuta grazie a spettri bidimensionali.

Nelle figure D-16, D-17 e D-18 è presentato uno spettro bidimensionale ^1H - ^{13}C NMR ed alcuni suoi dettagli per la specie *cis*- $[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NEt}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$.

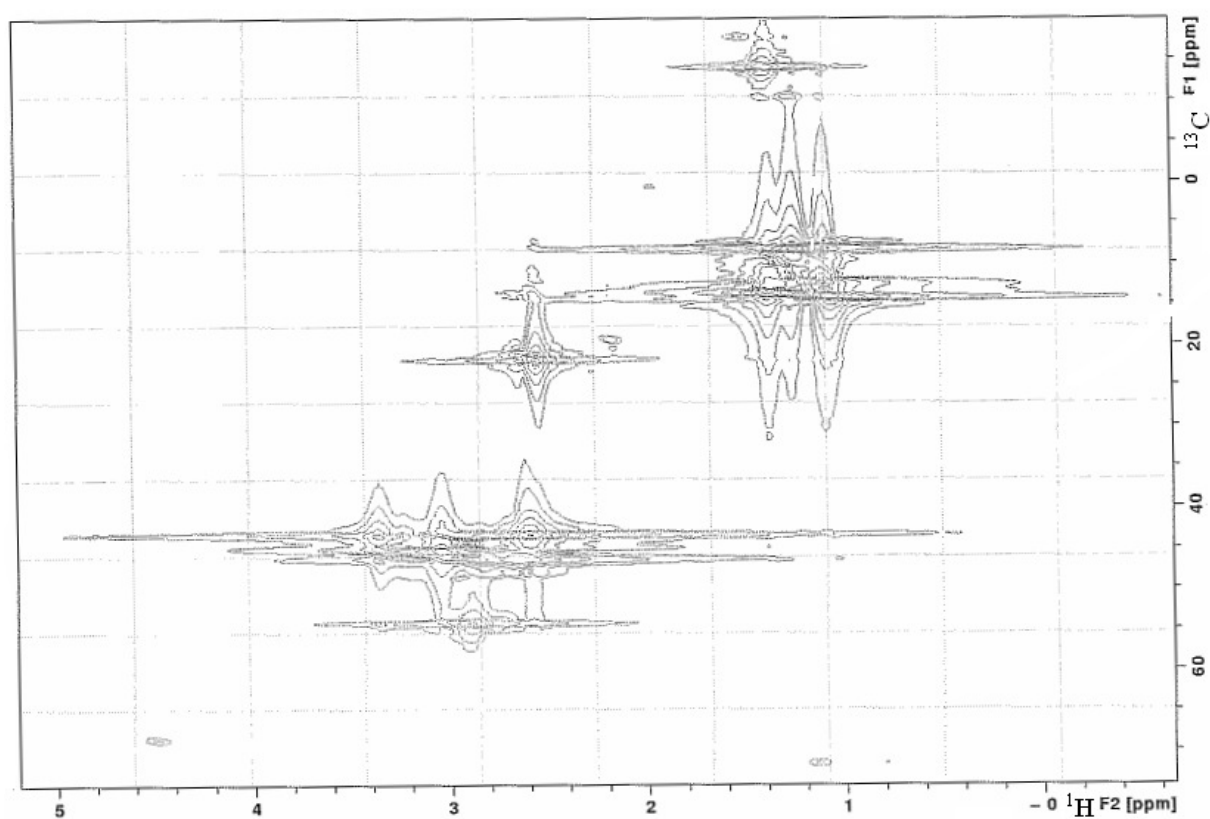


Figura D-16. Spettro bidimensionale ^1H - ^{13}C NMR (400MHz) per la specie *cis*- $[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NEt}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$.

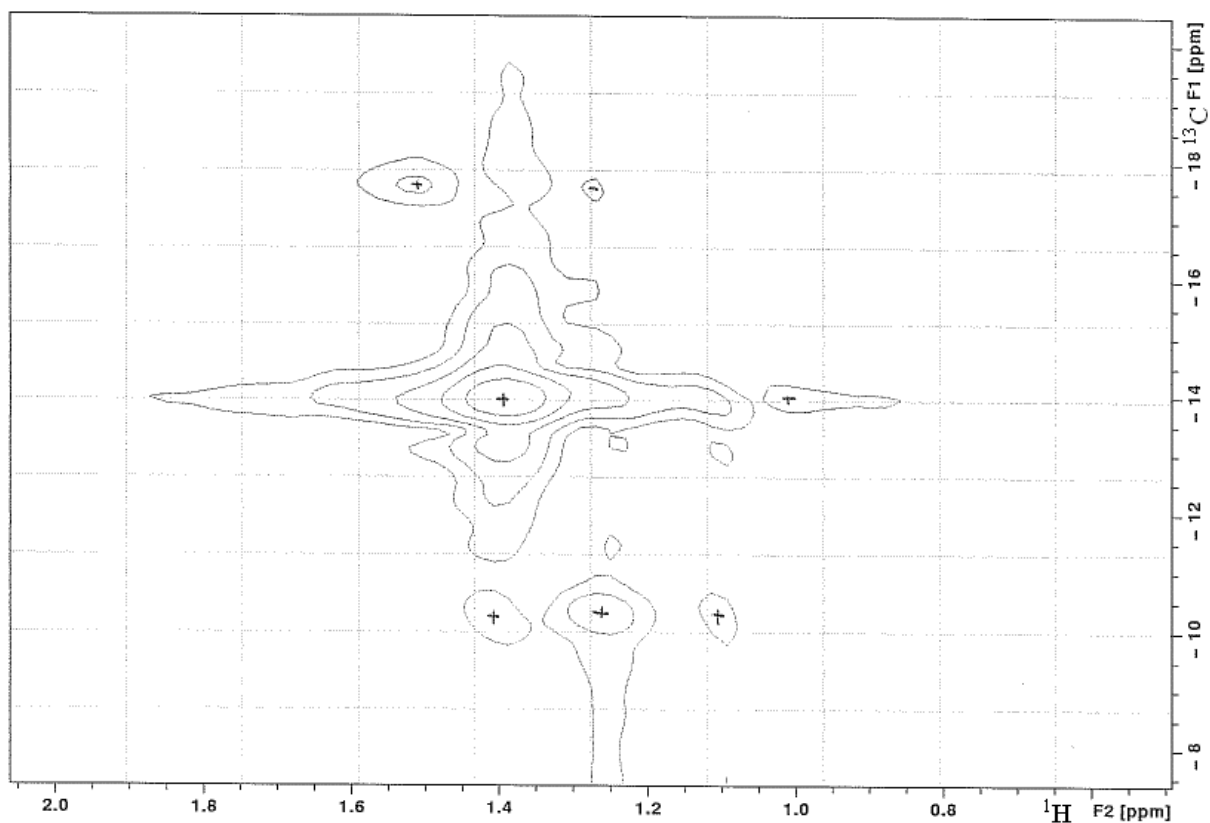


Figura D-17. Dettaglio del C α di *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NH=C(CH₃)NEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)] nello spettro bidimensionale ¹H-¹³C NMR (400MHz).

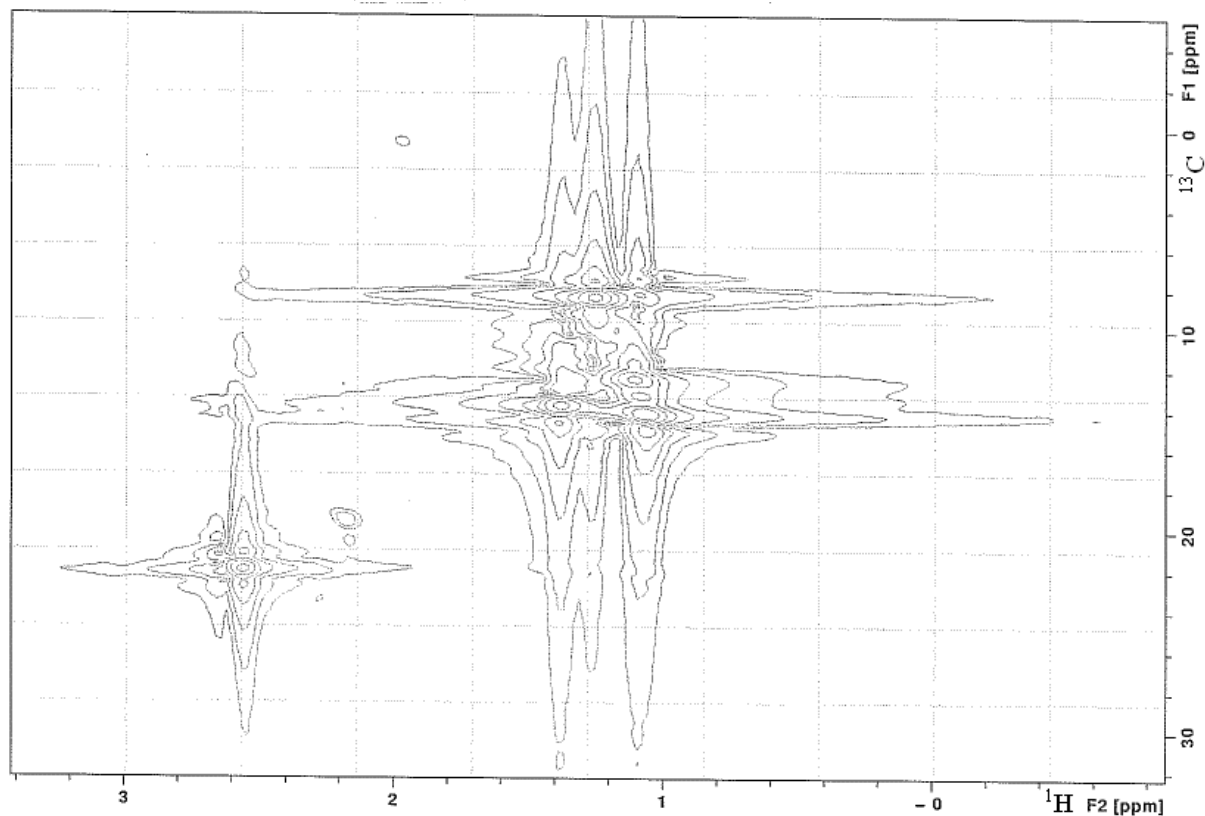


Figura D-18. Dettaglio della zona metilica di *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NH=C(CH₃)NEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)] nello spettro bidimensionale ¹H-¹³C NMR (400MHz).

In generale, in tutti i campioni NMR preparati in atmosfera di argon, ma chiusi in maniera non ermetica, si è assistito ad un deterioramento dei prodotti nel giro di alcuni giorni: la soluzione si scuriva, la sua viscosità aumentava, mentre gli spettri ^{195}Pt NMR mostravano la nascita di numerose specie non identificate. Al contrario, per campioni NMR preparati in atmosfera di argon e sigillati alla fiamma, i prodotti si sono dimostrati stabili nell'arco di settimane.

In letteratura viene riportata la struttura cristallina di $\text{trans}-[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]^{108}$, ottenuta per trattamento con dietilammina di $\text{trans}-[\text{PtCl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in acetone a 0°C ; i cristalli furono ottenuti per evaporazione di parte del solvente sotto vuoto e successivo raffreddamento della soluzione.

Nella struttura cristallina del complesso, si nota una distanza molto ravvicinata ($3,20\text{ \AA}$) fra un atomo di cloro coordinato al platino e l'atomo di azoto zwitterionico imputabile ad un legame a idrogeno, con formazione di uno anello a sei membri. Avevamo visto in precedenza come i gruppi etilici degli alchil-zwitterioni di alcuni nostri composti non fossero equivalenti all'NMR, è dunque probabile che anche nel nostro caso vi possa essere un legame a idrogeno in grado di bloccare la molecola in una data conformazione.

Per concentrazione sotto vuoto delle soluzioni in acetonitrile, infatti, sono stati sempre ottenuti residui oleosi, il cui trattamento con eteri o idrocarburi non è riuscito a condurre all'isolamento di specie solide trattabili, se non in un caso.

Viste le difficoltà nel recuperare un prodotto solido partendo da soluzioni di acetonitrile, che è scarsamente miscibile con solventi clorurati o idrocarburi, si è deciso di studiare la reattività della specie $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ verso dietilammina in soluzione di diclorometano.

Vista la scarsa solubilità del precursore in CH_2Cl_2 , è stato necessario condurre la reazione in condizioni di forte diluizione. Ad una soluzione $0,015\text{ M}$ di $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ (circa 5:1 in volume) furono aggiunti 5 equivalenti di dietilammina. Uno spettro ^{195}Pt NMR eseguito il giorno successivo non consentiva l'osservazione di segnali malgrado tempi di acquisizione lunghi (14 ore), data la scarsa concentrazione della soluzione. La soluzione, drasticamente concentrata (circa 7:1 in volume), mostrava la presenza di un segnale a -3471 ppm dovuto a $\text{cis}-[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$, accompagnato da un segnale stretto a -3172 ppm dovuto a $\text{trans}-[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{NH})(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$. Anche in queste condizioni il primo attacco appare essere all'etilene coordinato. Tuttavia, a differenza di quanto succede in acetonitrile come solvente, in questo caso il secondo atto del processo è la sostituzione del legante nitrile da parte dell'ammina seguito. La concentrazione del nitrile libero in soluzione è quindi determinante per la seconda parte del processo. Un comportamento di questo tipo era stato osservato nel caso della reazione di $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]_2$ con NHET_2 dove la reazione di attacco dell'ammina al nitrile coordinato era in competizione con quella di sostituzione del nitrile.¹⁰⁰ Da notare che, sebbene le reazioni di sostituzione su complessi quadrati planari procedano in genere con mantenimento dell'isomeria geometrica di partenza, in questo caso si osserva isomerizzazione, probabilmente favorita dalla presenza di legante libero in soluzione. Occorre inoltre aggiungere che, nelle condizioni usate, il trattamento sotto vuoto della soluzione originale non comporta la disgregazione del legante $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHET}_2]$ per perdita di ammina, dato che, operando in CH_2Cl_2 , l'ammina progressivamente si concentra, essendo meno volatile del solvente, e ciò impedisce all'equilibrio I-18 di spostarsi verso sinistra.

L'aggiunta di ulteriore dietilammina alla miscela condusse alla scomparsa del segnale a -3471 ppm mentre rimaneva presente il segnale a -3170 ppm . Si osservava inoltre la nascita di un segnale a -3262 ppm , attribuibile a $\text{cis}-[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NET}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$. In condizioni di maggiore concentrazione il secondo stadio della reazione diveniva quindi più veloce e si

¹⁰⁸ E. Benedetti, A. De Renzi, G. Paiaro, A. Panunzi, C. Pedone "Addition reactions on coordinated olefinic ligands-VI." *Gazz. Chim. Ital.*, **1972**, 102, 744.

differenziava in due cammini, uno di sostituzione, già osservato nella miscela meno concentrata, e l'altro di attacco al nitrile coordinato, probabilmente più lento, ma comunque competitivo.

Il trattamento sotto vuoto fino ad eliminazione di tutte le specie volatili condusse ad un residuo oleoso che venne ripreso con CDCl_3 . Lo spettro ^{195}Pt NMR della soluzione ottenuta mostrava quattro segnali a -2609 , -2984 , -3242 e -3290 ppm, dei quali solo il secondo si può attribuire con fiducia a *trans*- $\text{PtCl}_2(\text{NHEt}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)$. L'attribuzione degli altri segnali è critica. Sono quindi necessari ulteriori studi per completare questa ricerca. D'altra parte, visto che i risultati ottenuti operando in CH_2Cl_2 non avevano portato ad una semplificazione del sistema rispetto all'uso di acetonitrile come solvente, ulteriori studi tesi a separare i prodotti in fase solida sono stati effettuati tornando a lavorare in soluzione di acetonitrile, dove la sostituzione del legante nitrile da parte dell'ammina è repressa.

Anche se non è stato possibile fino ad ora separare i prodotti, i risultati circa il comportamento di *trans* e *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ verso dietilammina in soluzione di acetonitrile appaiono comunque chiari grazie ai dati NMR.

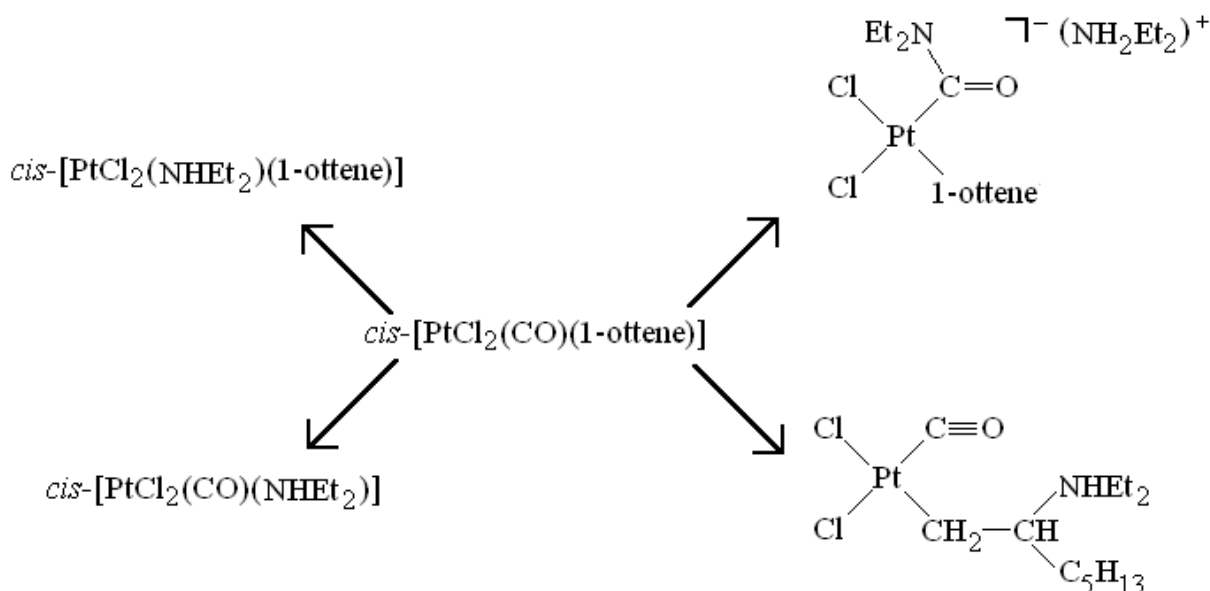
Le reazioni risultano regioselettive e differenti per i due isomeri. Nel caso dell'isomero *trans*, il primo equivalente di dietilammina conduce alla sostituzione dell'acetonitrile coordinato, mentre il secondo equivalente porta all'attacco sull'etilene con formazione di un alchil-zwitterione; le reazioni decorrono nel giro di alcune decine di minuti, e l'attacco sull'etilene risulta reversibile. Nel caso dell'isomero *cis*, invece, il primo equivalente di dietilammina attacca velocemente l'etilene, con formazione dell'alchil-zwitterione, mentre il secondo equivalente attacca il nitrile coordinato, con formazione di ammidina; la seconda reazione, per soluzioni circa 0,2 M, decorre nel giro di un giorno o due. Il diverso comportamento chimico dell'acetonitrile coordinato nei due isomeri (sostituzione o attacco), ricalca la differente labilità del legante che era stata notata durante la sintesi dei precursori. Nell'isomero *trans* infatti mancano negli spettri NMR, a differenza di quanto osservato per l'isomero *cis*, evidenti accoppiamenti tra il nucleo di platino ed i nuclei di azoto e di idrogeno del nitrile coordinato; esso presenta inoltre labilità per trattamento sotto vuoto in quanto elimina CH_3CN coordinato trasformandosi nel dimero di Zeise secondo l'equilibrio D-19. E' ragionevole quindi che nella reazione in esame l'acetonitrile sia sostituito velocemente dall'ammina. Nell'isomero *cis* invece, dove gli accoppiamenti NMR apparivano bene evidenti e dove non era stata osservata labilità per trattamento sotto vuoto, l'acetonitrile subisce un lento attacco nucleofilico da parte della dietilammina.

Attacchi amminici sulle specie CO/olefina

Nel corso del presente lavoro di tesi, sono stati iniziati degli studi circa la reattività di $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ verso la dietilammina. Nonostante tali studi siano di carattere preliminare, essi possono costituire un punto di partenza per successive indagini.

A differenza dei substrati $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ discussi nei paragrafi precedenti, di $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ è noto solo l'isomero geometrico *cis* e non si ha alcuna evidenza, neanche spettroscopica, di formazione dell'isomero *trans*, vuoi attraverso sintesi che dovrebbero fornirlo come prodotto cinetico¹⁰², vuoi per isomerizzazione del *cis*, cosicché è ragionevole supporre che l'isomero *trans* sia instabile.

cis- $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ potrebbe reagire con NHEt_2 secondo vari percorsi che sono schematizzati, per rapporti molari 1:1, nella schema D-03.



Schema D-03. Prodotti che potrebbero generarsi dal trattamento di $\text{cis-[PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene)]}$ con 1 equivalente di dietilammina

Tecniche spettroscopiche IR e NMR anche in questo caso possono essere utili nel monitoraggio della reazione. In riferimento allo schema D-04, per un rapporto molare ammina/Pt = 1, possiamo aspettarci 4 decorsi. In caso di attacco sul CO, assisteremmo alla scomparsa della banda IR a 2125 cm^{-1} e alla nascita di una banda intorno a 1600 cm^{-1} (regione carbamoilica); in caso di attacco sull'1-ottene assisteremmo alla scomparsa della banda IR a 2125 cm^{-1} e alla nascita di una banda poco più bassa; in caso di sostituzione del CO coordinato, tutte le bande IR carboniliche scomparirebbero; in caso di sostituzione dell'1-ottene, si formerebbe la specie $\text{cis-[PtCl}_2(\text{CO})(\text{NH}_2\text{Et}_2)]$, che subito isomerizzerebbe a $\text{trans-[PtCl}_2(\text{CO})(\text{NH}_2\text{Et}_2)]$, caratterizzata da una banda carbonilica a 2125 cm^{-1} ed una molto piccola a 3225 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$ ammina coordinata).

Soluzioni di $\text{cis-[PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene)]}$ sono state trattate con dietilammina sia a temperatura ambiente che a bassa temperatura, e l'andamento delle reazioni è stato seguito tramite spettri IR in fase liquida. Purtroppo l'elevata sensibilità della specie ha costantemente condotto a formazione di nero di platino che supponiamo derivare dalla presenza di tracce di H_2O , sebbene le operazioni siano state costantemente condotte sotto azoto con tecniche di Schlenk. Probabilmente la presenza di ammina nella miscela di reazione, sottraendo HCl, favorisce la reazione di idrolisi ossidoreducitiva del carbonile di platino.

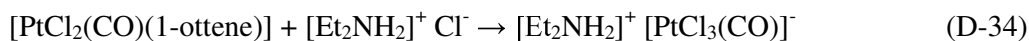
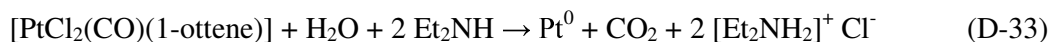
Per seguire l'andamento della reazione la banda di assorbimento carbonilico all'IR di $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$, situata a 2125 cm^{-1} , è stata il nostro punto di riferimento. Aggiungendo un equivalente di dietilammina a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in due porzioni da mezzo equivalente a $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$ in soluzione di CH_2Cl_2 , si è assistito alla scomparsa della banda a 2125 cm^{-1} , sostituita da una banda a 2110 cm^{-1} . La trasformazione del precursore caratterizzato dalla prima banda nel prodotto caratterizzato dalla seconda è resa evidente dallo spettro registrato in mezzo alle due aggiunte, dove si notavano ambedue gli assorbimenti. Da indagini NMR successive (in particolare il segnale a -3226 ppm nello spettro ^{195}Pt) si è dedotto che la nuova banda è da attribuire alla formazione di $[\text{PtCl}_3(\text{CO})]^-$, i cui dati di letteratura¹⁰⁹ riportano un assorbimento IR nel solvente utilizzato a 2109 cm^{-1} .

Successive aggiunte di dietilammina causarono la scomparsa della banda a 2110 cm^{-1} e la nascita di una banda a 2125 cm^{-1} che è stata attribuita alla formazione di $\text{trans-[PtCl}_2(\text{CO})(\text{Et}_2\text{NH})]$, dato che un campione autentico di questa specie mostra tale assorbimento. La formazione di trans-

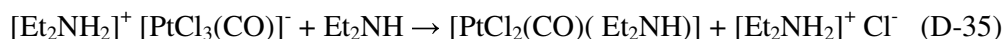
¹⁰⁹ D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, "Syntheses of Carbonyl Halides of Late Transition Elements in Thionyl Chloride as Solvent", *Inorg Chem*, **1981**, 20, 1310.

$[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{Et}_2\text{NH})]$ come prodotto finale venne confermata dalla presenza di un debole assorbimento a 3225 cm^{-1} , caratteristico dell'ammina coordinata. Un'altra conferma è inoltre venuta dalla reazione diretta di $[\text{PtCl}_3(\text{CO})]^-$ con ammina. Infatti l'aggiunta di dietilammina in piccole aliquote ad una soluzione contenente $[\text{PtCl}_3(\text{CO})]^-$ in CH_2Cl_2 ha comportato la nascita ed il progressivo aumento della banda a 2125 cm^{-1} , propria di $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{Et}_2\text{NH})]$, ed una progressiva scomparsa di quella a 2109 cm^{-1} , caratteristica di $[\text{PtCl}_3(\text{CO})]^-$.

Riguardo alla formazione di $[\text{PtCl}_3(\text{CO})]^-$ l'unica sorgente di cloruri in grado di sostituire l'alchene coordinato è costituita dall'idrolisi della specie carbonilica, secondo la reazione D-34; il cammino seguito dal nostro sistema dovrebbe dunque essere la somma delle due reazioni che seguono.



L'ipotesi è confermata dalla formazione di platino metallico. L'ulteriore aggiunta di ammina porta alla sostituzione di un legante cloruro, secondo la reazione D-35, come già discusso in precedenza. Gli assorbimenti IR caratteristici delle specie trattate in questa sezione sono raccolti nella Tabella D-14.



I risultati raccolti risultano pertanto fortemente condizionati da un inquinamento accidentale con acqua, che ha innescato la sequenza delle reazioni viste sopra. Emerge pertanto la necessità di condurre nuove prove in condizioni di rigorosa anidricità.

Specie	ν_{CO}	ν_{ammina}
$[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{Et}_2\text{NH})]$.	2125	3225
$[\text{PtCl}_3(\text{CO})]^-$	2110	-
$[\text{PtCl}_2(\text{CO})(1\text{-ottene})]$	2125	-

Tabella D-13. Assorbimenti IR caratteristici (cm^{-1}), per le specie carboniliche citate nel presente paragrafo.

Conclusioni

Nel corso del presente lavoro di tesi è stato possibile perfezionare la conoscenza della sintesi di alcuni clorocomplessi di platino(II) contenenti etilene, cicloesene ed 1-ottene, confermando i dati di letteratura ed integrandoli con nuove caratterizzazioni spettroscopiche, soprattutto per quanto riguarda la spettroscopia ^{195}Pt NMR: se infatti i dati ^1H NMR dei derivati olefinici di Pt(II) risultano in molti casi consolidati, le caratterizzazioni al ^{195}Pt NMR delle specie $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$, $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$ e $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$ costituiscono una novità.

Le interconversioni fra i vari clorocomplessi olefinici ha seguito percorsi noti in letteratura, limitandosi ad ottimizzare la sintesi di $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$, pur nel quadro generale già tracciato in precedenza.

Per quanto riguarda la formazione di specie mononucleari $[\text{PtCl}_2(\text{olefina})_2]$ (equilibrio D-15) è facilmente immaginabile che il ΔS^0 associato risulti minore di zero: affinché la reazione avvenga, è dunque necessario un ΔH^0 negativo. Per le tre olefine studiate, etilene, 1-ottene e cicloesene, solo il cicloesene non ha mostrato la formazione della specie mononucleare. Si potrebbe ritenere che il guadagno entalpico dovuto alla coordinazione del cicloesene al platino sia minore di quello in gioco con le altre due olefine, ma non si può escludere che il fattore entropico sia invece quello determinante. Nel caso delle reazioni di sostituzione dell'olefina da parte di monossido di carbonio in *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CO})(\text{olefina})]$, riportate in letteratura¹¹⁰, si ricava che il cicloesene viene spostato più facilmente dell'1-ottene per fattori entropici favorevoli.

Nel corso del presente lavoro di tesi, attraverso la reazione del dimero di Zeise con un nitrile, condotta in diclorometano, è stato possibile accedere alle specie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, con R = Et, Me; si è lavorato in eccesso di nitrile (rapporto molare nitrile/Pt compreso fra 2,5 e 20).

I nitrili coordinati in *trans* all'etilene si sono rivelati labili. Nel caso di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ abbiamo constatato come tale specie perda nitrile per trattamento sotto vuoto di sue soluzioni in un solvente meno volatile dell'acetone nitrile quale, ad esempio, il toluene. Al contrario, svaporando rapidamente sue soluzioni in diclorometano, non si è osservata eliminazione del nitrile. Nel caso di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, il fenomeno si è rivelato ancora più marcato, con perdita di nitrile per trattamento sotto vuoto sia di soluzioni in toluene che in diclorometano.

Le specie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, di colore giallo, tendono, nel giro di circa 10 giorni (in soluzioni 0,2 M) a trasformarsi negli isomeri *cis*, incolori che precipitano lentamente essendo meno solubili. Gli isomeri *trans* sono pertanto il prodotto cinetico della reazione D-18 e la separazione degli isomeri *cis*, favorita anche dalla loro minore solubilità, è probabilmente legata ad una loro maggiore stabilità. Infatti, soluzioni di *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in CH_3CN non mostrano evidenze di isomerizzazioni nell'arco di vari giorni, pur essendo il complesso in presenza di forte eccesso di legante libero, in grado di catalizzare la reazione di isomerizzazione. Vale la pena di sottolineare che il metodo di preparazione degli isomeri *cis* sopra descritto costituisce un miglioramento rispetto alla sintesi riportata in letteratura per la semplicità del metodo, per le rese superiori e per la purezza del prodotto ottenuto.

Se gli isomeri *cis* si sono rivelati molto meno solubili dei *trans* in toluene e diclorometano, essi mostrano invece una buona solubilità in acetone nitrile, solvente avente costante dielettrica maggiore; è possibile giustificare questa differente solubilità sulla base del maggior momento di dipolo dell'isomero *cis* rispetto al *trans*.

Se il nitrile coordinato al platino in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ si è rivelato labile sotto vuoto, soprattutto nel caso di R = Et, nessuna labilità è stata osservata per il nitrile delle specie *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ che, al contrario, risultano stabili per trattamento sotto vuoto delle loro soluzioni. Tale differenza è confermata dall'osservazione degli spettri NMR: per gli isomeri *cis*,

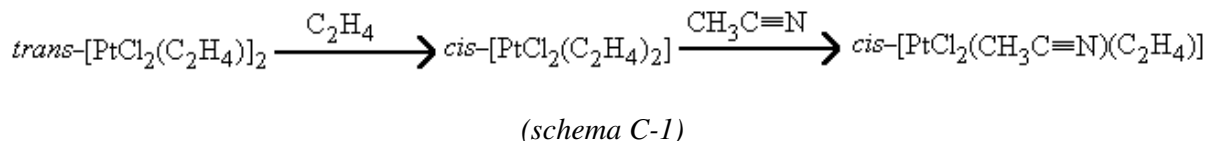
¹¹⁰ D. Belli Dell'Amico, R. Bini, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, A. Vitullo "Competition between carbon monoxide and alkenes in chloro complexes of platinum(II)" *Organometallics*, **2005**, 24, 4427.

infatti, sono sempre osservabili accoppiamenti ^1H - ^{195}Pt e ^{14}N - ^{195}Pt nei segnali del nitrile coordinato, mentre per gli isomeri *trans* tali accoppiamenti non sono rilevabili. Andando inoltre a confrontare i valori degli spostamenti chimici dovuti ai segnali ^1H NMR dell'etilene coordinato nelle tre specie $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ e *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, notiamo differenze dell'ordine del centesimo di ppm, indice di scarsa dipendenza dalla natura del legante in *trans*.

Cristalli singoli di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ sono stati ottenuti per raffreddamento di soluzioni concentrate del complesso a $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Nonostante la sintesi di tale specie fosse nota in letteratura, non lo era la sua struttura cristallina, che è stata risolta con metodi diffrattometrici. Da una analisi della letteratura, ci risulta che questa sia la prima determinazione strutturale di un complesso di platino(II) che contenga un nitrile ed un olefina come leganti.

Nel corso del presente lavoro di tesi, è stata studiata la competizione fra propionitrile ed etilene nella coordinazione al Pt(II), sia partendo da soluzioni di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$, posto in atmosfera di etilene, sia trattando il dimerico di Zeise esponendo con propionitrile. In entrambi i casi il prodotto principale è $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)$, con formazione di modeste quantità di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ o di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$ rispettivamente, nei due diversi casi. Nonostante che i nitrili siano in genere ritenuti leganti "deboli", le olefine sembrano avere una basicità paragonabile rispetto al platino, come anticipato in letteratura nello studio di reazioni di competizione tra CO e olefine e tra CO e RCN su platino(II)¹¹¹.

I dati ottenuti ci consentono di proporre un nuovo cammino sintetico per la specie *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, secondo le reazioni presentate nello schema C-1, da condurre interamente sotto etilene ed in acetonitrile come solvente.



La differente reattività verso dietilammina dei due isomeri *cis*- e *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{RCN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ha confermato la diversa lability del legante nitrilico nei due isomeri già descritta in precedenza.

Sono state eseguite prove di reattività verso dietilammina sia sui substrati *trans* contenenti acetonitrile, che su quelli contenenti propionitrile, utilizzando rispettivamente acetonitrile e propionitrile come solvente. In entrambi i casi, malgrado l'alta concentrazione di nitrile, il primo equivalente di ammina andava a sostituire selettivamente il legante nitrilico.

Per i substrati *cis*, la reazione è stata condotta solo sul derivato acetonitrilico sempre operando in acetonitrile come solvente. In questo caso il nitrile non è stato sostituito: se il primo equivalente di ammina, infatti, attaccava velocemente e selettivamente l'etilene, con formazione della specie alchil-zwitterionica, *cis*- $[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$, il secondo equivalente andava ad attaccare lentamente il nitrile coordinato, con formazione di ammidina coordinata (reazione D-32); la seconda reazione, per concentrazioni dell'ordine di grandezza di 0,2 M, decorreva nel giro di circa 2-3 giorni. Una prova di reazione eseguita in diclorometano come solvente ha mostrato una perdita di chemio selettività, in quanto in questo caso si osserva parziale sostituzione del legante nitrilico da parte dell'ammina con formazione di una miscela di *cis*- $[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$ e *cis*- $[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{NHEt}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$, che evolve ad una miscela di *cis*- $[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NEt}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$ e *cis*- $[\text{Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{NHEt}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$. Si può ipotizzare che un veloce attacco dell'ammina all'etilene coordinato sia seguito da due reazioni

¹¹¹ D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, S. Libri, F. Marchetti "Competitive ligation between carbon monoxide and propionitrile in chloro-complexes of platinum(II)" *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 3765.

lente in competizione tra loro: l'attacco al nitrile con formazione di ammidina e la sostituzione del nitrile da parte dell'ammina.

Prove di reattività con dietilammina su *cis*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)] non sono state eseguite, ma dal confronto con il derivato acetonitrilico è probabile che anche in questo caso il legante nitrilico subisca attacco invece che sostituzione.

Dall'insieme dei dati raccolti, è quindi possibile stimare la seguente scala di labilità del legante nitrilico: *trans*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)] > *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] > *cis*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)].

Andando a esaminare i risultati, è interessante notare come sui substrati *cis* la formazione della specie alchil-zwitterionica sia rapida (specie "B" dello schema D-3) e decorra al primo equivalente di ammina introdotta in maniera chemioselettiva. Nel caso dei substrati *trans*, invece, è solo il secondo equivalente di ammina ad attaccare l'etilene, mentre il primo sostituisce selettivamente il nitrile.

Il riarrangiamento $\pi \rightarrow \sigma$ con formazione della specie alchil-zwitterionica si è sempre mostrato reversibile per trattamento sotto vuoto, coerentemente coi dati di letteratura relativi ad altri substrati di questo tipo. Nel caso dei substrati *trans*, il trattamento sotto vuoto ha permesso di giungere quantitativamente alla specie *trans*-[PtCl₂(Et₂NH)(C₂H₄)].

Le reazioni condotte in nitrile come solvente procedono, per quanto riguarda il legante nitrilico, verso un unico derivato e mai abbiamo assistito, per lo stesso substrato, a miscele di prodotti di addizione e sostituzione; per quanto riguarda l'etilene, mai si sono avuti indizi di un'eventuale sostituzione. In tutti i casi, pertanto, le reazioni si sono rivelate chemioselettive. Le reazioni si sono rivelate anche regioselettive: il primo equivalente di ammina reagiva unicamente mettendo in gioco un certo legante (quale dei due, dipendeva dal substrato).

Non sono state condotte prove su sistemi [PtCl₂(RCN)(olefina)] con olefine diverse dall'etilene, che rappresentano dunque un settore da sviluppare, per confrontare i risultati con quelli ottenuti con il complesso etilenico.

In conclusione, lo studio della competizione fra diversi tipi di leganti insaturi per il centro platino(II) ha fornito informazioni che consentono di progettare nuove sintesi, ad esempio di complessi PtX₂(CO)(olefina) o PtX₂(RCN)(olefina). Inoltre i risultati ottenuti riguardo alla reattività di complessi di platino contenenti due diversi tipi di leganti insaturi potranno essere sfruttati per la comprensione di reazioni potenzialmente collegate, anche facenti parte di cicli catalitici.

Parte sperimentale

Condizioni di lavoro, reagenti e solventi

Salvo diversa specificazione, nel corso di tutto il lavoro sperimentale si è fatto uso di tecniche di Schlenk; la vetreria è stata essiccata in stufa a 130 °C, le reazioni sono state condotte in atmosfera inerte (azoto, argon) o in presenza del gas indicato nella descrizione dell'esperimento (etilene, monossido di carbonio).

Il vuoto nel sistema di lavoro è stato ottenuto per mezzo di pompe meccaniche rotative ad olio.

I solventi ed i reagenti liquidi sono stati preventivamente anidrificati mediante prolungata ebollizione a riflusso sopra un agente disidratante specifico e successiva distillazione; le specie sono state poi conservate in atmosfera di gas azoto o argon.

I solventi deuterati sono stati conservati sotto azoto o argon in presenza di setacci molecolari, periodicamente disidratati a 300 °C sotto vuoto.

L'acqua è stata deionizzata con un apparecchio a resine a scambio ionico "demineralizzatore nuovo maior 200 electronic", Elettracqua, Milano (IT).

I gas sono stati anidrificati attraverso bibolle e torri di specifiche specie disidratanti; l'azoto è stato fornito dall'impianto del dipartimento, un impianto a carboni attivi alimentato da compressori a vite.

Segue un catalogo di tutti i reagenti e solventi utilizzati, la loro origine ed il processo di purificazione.

Reagenti e solventi organici

CH₂Cl₂, diclorometano: J.T. Baker, Deventer (NL); distillato su P₄O₁₀.

CDCl₃, cloroformio deuterato; Armar Chemicals, Döttingen – Aargau (CH).

CO, monossido di carbonio: Rivoira, Chivasso - Torino (IT); anidrificato mediante flusso attraverso H₂SO₄ (conc) e KOH.

C₂H₃N, acetonitrile: Carlo Erba, Milano (IT); distillato su CaH₂.

C₂D₃N, acetonitrile deuterato: Aldrich, Milwaukee – Wisconsin (USA).

C₂H₄, etilene: Rivoira, Chivasso - Torino (IT); anidrificato mediante flusso attraverso CaCl₂.

C₃H₅N, propionitrile: Aldrich, Steinheim - Westfalia (DE); distillato su CaH₂.

C₄H₁₁N, dietilammina: Aldrich, Steinheim - Westfalia (DE); distillata su KOH.

C₆D₆ benzene deuterato: Aldrich, Saint Louis - Missouri (USA).

C₆H₁₀, cicloesene: Fluka Chemie, Aarau - Aargau (CH); distillato su Na.

C₇H₁₆, eptano, Carlo Erba, Milano (IT); distillato su Na.

C₇H₈, toluene: Panreac, Barcelona (ESP); distillato su Na.

C₈H₁₆, 1-ottene; Aldrich, Steinheim - Westfalia (DE); distillato su Na.

C₁₆H₃₆ClN, cloruro di tetrabuttilammonio: Fluka Chemie, Aarau - Aargau (CH); usato direttamente.

Reagenti e solventi inorganici

HCl conc., soluzione acquosa al 36%: Panreac, Barcelona (ESP); usato direttamente.

H₂PtCl₆ idrato, acido esacloroplatinico: Chimet, Badia al Pino – Arezzo (IT); usato direttamente.

HNO₃ (conc.), soluzione acquosa al 65%: Panreac, Barcelona (ESP); usato direttamente.

H₂O, acqua: deionizzata con resine a scambio ionico.

AlCl₃, alluminio tricloruro: Carlo Erba, Milano (IT); purificato per sublimazione.

Ar, argon: Rivoira, Chivasso - Torino (IT); anidrificato mediante flusso attraverso H₂SO₄ (conc.) e KOH.

N₂, azoto: dalla linea del dipartimento, anidrificato mediante flusso attraverso H₂SO₄ (conc.) e KOH.

NH₂-NH₂ · 2HCl, idrazina dicloridrato: Carlo Erba, Milano (IT); usata direttamente.

Pt, platino metallico: Chimet, Badia al Pino – Arezzo (IT); usato direttamente.

K₂PtCl₄, potassio tetracloroplatinato: Chimet, Badia al Pino – Arezzo (IT); usato direttamente.

Analisi elementari e spettroscopiche

L'analisi elementare di carbonio, idrogeno e azoto su $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$ è stata condotta presso il dipartimento di Chimica dell'Università di Udine.

Tutti gli spettri IR ed NMR son stati registrati in condizioni di temperatura e pressione ambientali; nella presentazione dei dati sono state usate delle abbreviazioni per indicare la forma o l'intensità della banda.

Gli spettri IR in fase solida son stati registrati su uno strumento Perkin-Elmer "Spectrum One" con tecnica ATR. Gli spettri IR in fase liquida son stati registrati su uno strumento Perkin-Elmer "Paragon 500" oppure su un Perkin-Elmer "Spectrum 100". Per la registrazione è stata adoperata una cella di spessore 0,1 mm con finestre di CaF_2 . Le abbreviazioni usate per descrivere gli spettri IR sono le seguenti: f = forte ; m = media ; d = debole

Gli spettri NMR son stati registrati su uno strumento Varian "Gemini" da 200 MHz ed in alcuni casi su di un Bruker "Avance DRX 400" da 400 MHz. Gli spostamenti chimici sono in parti per milione (δ), ed i punti di riferimento sono $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ per ^1H e ^{13}C , e H_2PtCl_6 in D_2O per ^{195}Pt . Le abbreviazioni usate per descrivere gli spettri NMR sono le seguenti: s = singoletto; d = doppietto; t = tripletto ; q = quartetto ; sex = sestupletto; m = multipletto; b = segnale slargato. In alcuni casi son stati riportati fra parentesi gli integrali normalizzati rispetto al singolo protone e le eventuali costanti di accoppiamento. Sono inoltre riportate le sigle strumentali dei singoli spettri.

Sintesi di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (dimero di Zeise)

Lavorando all'aria, 3,47 g di platino metallico (17,8 millimoli) furono attaccati a caldo con un totale di 640 ml di acqua regia (HCl conc.: HNO_3 conc = 3 : 1 in volume); l'acqua regia venne aggiunta in porzioni da 40 ml ciascuna distribuite nell'arco di una intera giornata, onde mantenere elevata la concentrazione di HNO_3 nonostante il riscaldamento prolungato. A solubilizzazione avvenuta, la soluzione contenente Pt(IV) fu portata a secchezza, ottenendo un solido caramelloso di color sanguigno, che venne ciclicamente ripreso con 30 ml di HCl e portato a secchezza 5 volte: scopo dei cicli era quello di fare evaporare ogni traccia di HNO_3 . Dopo il quinto ciclo, il solido venne solubilizzato in 50 ml di acqua.

0,94 g di $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (cloridrato di idrazina), pari a 8,9 mmoli, furono solubilizzati in 35 ml di acqua; la soluzione fu aggiunta goccia a goccia alla soluzione di H_2PtCl_6 con graduale variazione di colore dall'arancione al rosso rubino. L'aggiunta fu protratta per 95 minuti onde evitare eccessi temporanei di riducente.

La soluzione acquosa ottenuta, portata a 120 ml in seguito ai lavaggi dell'imbuto gocciolatore che aveva contenuto la soluzione del riducente, venne scaldata per 20 minuti e poi tenuta in atmosfera di etilene per 16 giorni, durante i quali il colore della soluzione virò lentamente al giallo dorato. L'acqua venne evaporata sotto vuoto; il residuo solido arancione fu anidrificato per trattamento con P_4O_{10} sotto vuoto per 12 h, e ripreso con 200 ml di toluene in atmosfera di argon.

Sopra alla sospensione fu montato un filtro ad oliva e la miscela scaldata all'ebollizione: la gran parte del solido passò in soluzione a caldo. La sospensione venne filtrata a caldo e la piccola quantità di solido raccolta sul filtro fu trascurata. Il filtrato raccolto venne svaporato sotto vuoto sino a circa 1/3 del volume originale, con precipitazione di un solido chiaro, e fu lasciato a riposare in atmosfera di argon per una notte a -30°C . La sospensione fu filtrata ed il solido ottenuto fu seccato sotto vuoto ed infialato (3,91 g, resa 74,9%).

Spettro IR del prodotto solido con tecnica ATR (CB 71) : 3073 (d) , 3009 (d), 2964 (d), 2049 (d), 1512 (d) , 1435 (m), 1425 (m), 1412 (m), 1237 (d), 1019 (f) , 813 (m), 720 (m) cm^{-1} .

Spettro ^1H NMR(CDCl_3 ; ppm): 4,83 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72 \text{ Hz}$)

Spettro ^{195}Pt NMR(CDCl_3 ; ppm): -2496 ppm.

Reazione di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ con etilene

Un tubicino da NMR contenente $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ in CDCl_3 fu mantenuto in atmosfera di etilene per due giorni, al termine dei quali furono registrati gli spettri seguenti

Spettro ^1H NMR(CDCl_3 ; CB74bH; ppm): 5,30 (s); 4,70 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 56$ Hz) ppm

Spettro ^{195}Pt NMR(CDCl_3 ; CB74aPt; ppm): -2496; -3635 ppm

Un pallone contenente circa 30 ml di soluzione satura di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ in toluene fu tenuto in atmosfera di etilene per 24 ore, durante le quali il colore si schiarì ed una piccola quantità di solido incolore precipitò. Esso venne filtrato ed infialato sotto azoto (0,05 g)

Spettro IR del prodotto solido con tecnica ATR: 3073(d); 3009(d); 2964(d); 2049(d); 1512 (m); 1503 (m) cm^{-1} .

Spettro ^1H NMR(CDCl_3): 4,93 (s); 4,70 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 56$ Hz).

Sintesi di $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$

In atmosfera di azoto, in 25 ml di CH_2Cl_2 furono introdotti 0,45 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (0,76 mmoli) e 3,80 ml di cicloesene (37,5 mmoli; rapporto molare olefina / Pt = 25). Il sistema venne tenuto al riparo dalla luce per 4 ore e sottoposto a periodici cicli vuoto/azoto, dopodiché fu svaporato completamente.

Il solido ceroso arancione fu disciolto in 15 ml di CH_2Cl_2 e 15 ml di cicloesene e lasciato riposare per una notte; la mattina dopo il liquido fu svaporato lentamente nell'arco di 2 ore, dopodiché il prodotto ceroso fu infialato (0,185 g, resa 35,0%).

Spettro IR del prodotto solido con tecnica ATR: 3002 (d); 2942 (m); 2854 (d); 1481 (m); 1460 (m); 1431 (m); 1404 (m) cm^{-1} .

Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB113aH; ppm): 5,97 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 85$ Hz) ; 2,13 (d,b) 1,55 (d,b)

Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3): -2301; -2322 (piccolo) ppm.

Aggiunta di cicloesene a $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$

In un tubicino da NMR contenente 28 mg di $[\text{PtCl}_2(\text{cicloesene})]_2$ in CDCl_3 furono aggiunti 41 μl di cicloesene.

Spettro ^1H NMR (CB114aH; ppm): 5,70 (s); 1,99 (b); 1,58(b).

Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3 ; CB114aPt): -2301; -2322 (piccolo segnale) ppm

Sintesi di $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$

In atmosfera di azoto, in 100 ml di CH_2Cl_2 furono introdotti 1,61 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (2,74 mmoli) e 2,15 ml di 1-ottene (13,7 mmoli). Il sistema venne riparato dalla luce e svaporato per 3 ore e mezza sino a circa 10 ml e quindi lasciato riposare per una notte.

La mattina dopo furono introdotti 50 ml di CH_2Cl_2 e altri 2,15 ml di 1-ottene; il sistema venne svaporato a secchezza in 3 ore.

Il ciclo venne ripetuto una terza volta, quindi furono introdotti 50 ml di n-eptano. La sospensione venne filtrata ed il solido fu seccato ed infialato (0,96 g, resa 46,3%). Analisi elementare. Calcolata per $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$: C= 25,4%; H= 4,3% Trovata: C= 25,4% ; H= 4,3%.

Spettro IR del prodotto solido con tecnica ATR: 2948 (m); 2922 (f); 2858 (m); 2048 (d); 1498 (m); 1465 (m) 1450 (m); 1437 (m) cm^{-1} .

Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB103aH; ppm): 5,35 (m) ($\text{CH}_2=\text{CHR}$); 4,76 (d) ($\text{CHH}=\text{CHR}$); 4,54 (d) ($\text{CHH}=\text{CHR}$); 2,01(m) ; 1,86 (m) ; 1,66 (m) ; 1,34 (m); 0,90 (t).

Spettro ^{13}C NMR (CDCl_3 ; CB121aC; ppm): 106,1; 79,8 ; 35,5 ; 34,9 ; 31,7 ; 29,2 ; 22,8 ; 14,3 .

Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3 ; CB121aPt; ppm): -2453.

Aggiunta di 1-ottene a $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$

In un tubicino da NMR contenente 37 mg di $[\text{PtCl}_2(1\text{-ottene})]_2$ in CDCl_3 vennero introdotti 77 μl di 1-ottene (rapporto molare 1-ottene : platino = 5).

Spettro ^{195}Pt NMR (CB111aPt; ppm): -2724 (segnale principale); -2453 (segnale poco intenso).

Sintesi di [PtCl₂(CO)(1-ottene)]

In atmosfera di azoto, in 100 ml di CH₂Cl₂ furono introdotti 2,06 g di [PtCl₂(C₂H₄)]₂ (3,50 mmoli) e 2,75 ml di 1-ottene (17,5 mmoli). Il sistema venne riparato dalla luce e svaporato per 2 ore sino a pochi millilitri. Furono quindi introdotti altri 100 ml di CH₂Cl₂ e 2,75 ml di 1-ottene e la soluzione venne nuovamente concentrata sotto vuoto fino a piccolo volume; il ciclo fu ripetuto una terza volta, portando a secchezza. Il residuo solido fu ripreso con 100 ml di CH₂Cl₂ e sifonato in un secondo tubo di Shlenk, trascurando un solido ceroso, che rimase aderente alle pareti del primo reattore. Furono quindi aggiunti 14,1 ml di 1-ottene e si pose il sistema in atmosfera di CO per 3 ore e mezza, durante le quali si osservò graduale variazione del colore al giallo paglierino. Lo spettro IR della soluzione presentava una banda a 2125 cm⁻¹.

La soluzione fu svaporata a secchezza ed il residuo solido giallo chiaro trattato con 50 ml di eptano. La sospensione fu filtrata ed il solido seccato ed infialato (1,88 g, resa = 66,1%).

Spettro ¹H NMR (CDCl₃; CB216H; ppm): 5,91 (m) (1 H); 4,81 (d, J²_{Pt-H} = 70 Hz) + 4,98 (d, J²_{Pt-H} = 54 Hz) (2 H); 2,50 (m); 2,05 (m); 1,63(m); 1,32(m); 0,87 (m).

Spettro ¹⁹⁵Pt NMR (CDCl₃; CB216Pt; ppm): -3728.

Sintesi di [PtCl₂(CO)(C₂H₄)]

In atmosfera di argon, 1,00 g di [PtCl₂(C₂H₄)]₂ (1,70 mmoli) furono solubilizzati in 200 ml di toluene. Il sistema venne portato a 0 °C riequilibrando la pressione solo parzialmente e furono quindi introdotti 84 ml di CO a 24 °C, pari a 3,44 mmoli. Dopo circa 20 ore dalla soluzione fu prelevata un'aliquota, sulla quale fu eseguito uno spettro IR.

Spettro IR: ν_{CO} a 2120 cm⁻¹.

Il liquido fu svaporato a secchezza ed il residuo ottenuto fu trattato sotto vuoto per 2 ore e quindi trattato in atmosfera di argon con 50 ml di eptano. La sospensione fu filtrata ed il solido fu seccato ed infialato (0,515 g).

Lo spettro ¹⁹⁵Pt NMR eseguito su di una soluzione toluenica di questo solido mostrò che si trattava di una miscela di prodotti, che davano gli assorbimenti principali a -3793 [PtCl₂(CO)(C₂H₄)] ed a -3879 [*cis*-PtCl₂(CO)₂] ppm. Segnali di scarsa intensità si osservavano a -2486 [PtCl₂(C₂H₄)]₂ e -3031 e -3041 [PtCl₂(CO)]₂.

Il solido venne risolubilizzato in 50 ml di toluene e messo in atmosfera di etilene; dopo alcune ore fu osservata la formazione di nero di platino; dopo 5 giorni venne registrato uno spettro ¹⁹⁵Pt NMR: -3793 ppm.

Tentativo di sintesi di [PtCl₂(C₂H₄)]₂ da [NBu₄]₂[PtCl₄] e AlCl₃

In atmosfera di etilene, 0,678 g di (NBu₄)₂[PtCl₄] (0,825 mmoli), preparato secondo letteratura, furono solubilizzati in 10 ml di CH₂Cl₂. Furono quindi introdotte tre aliquote di AlCl₃: la prima, da 108 mg (0,811 mmoli), fu aggiunta subito, la seconda, da 99 mg (0,743 millimoli) fu aggiunta dopo 24 ore mentre la terza, da 181 mg (1,36 mmoli) fu introdotta dopo altri 8 giorni.

Ad una piccola aliquota di soluzione venne aggiunta qualche goccia di C₆D₆ per eseguire uno spettro ¹⁹⁵Pt NMR (132aPt; ppm): -2460 attribuibile al dimero di Zeise.

Sintesi di *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] e sua isomerizzazione

Lavorando in atmosfera di argon, a 50 ml di CH₂Cl₂ vennero aggiunti 0,451 g di [PtCl₂(C₂H₄)]₂ (0,767 mmoli) che si solubilizzarono per l'aggiunta di 0,40 ml di acetonitrile (7,66 mmoli).

Ad un'aliquota di circa 1 ml di soluzione furono aggiunti circa 0,25 ml di C₆D₆; spettro ¹⁹⁵Pt NMR(CB435Pt; accumulato per 14 ore; ppm): -2987 (segnale stretto).

L'aliquota venne reinserita nel pallone di reazione, e la miscela fu svaporata a secchezza. Il residuo fu trattato sotto vuoto per 3 ore e mezza e a temperatura ambiente.

Una piccola porzione del solido fu solubilizzata in circa 1 ml di CDCl₃ per effettuare spettri.

Spettro ¹H NMR(CDCl₃; CB300aH; ppm): 4,85 (J²_{Pt-H} = 72 Hz) (4 H; CH₂=CH₂, isomero *trans*); 2,45 (s) (3 H; CH₃CN, isomero *trans*).

Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3 ; CB436Pt; accumulato per 14 ore, ppm): -2906 (b, isomero *cis*); -2984 (isomero *trans*), le cui intensità relative sono discusse in Risultati e Discussione.

La mattina dopo nel tubicino NMR si osservava la presenza di una piccola quantità di precipitato chiaro, che non si sciolse per aggiunta di 20 μl di acetonitrile.

Fu effettuato uno spettro ^1H NMR ($\text{CDCl}_3 + \text{CH}_3\text{CN}$; CB440aH; ppm): 4,84 (s) ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, isomero *trans*); 4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62 \text{ Hz}$) ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, isomero *cis*); 2,50 ($J_{\text{Pt-H}}^4 = 13\text{Hz}$) (CH_3CN isomero *cis*); 2,0 (CH_3CN isomero *trans* + acetonitrile libero).

Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3 ; CB440Ptwt(2); ppm): -2908 ($J_{\text{Pt-N}}^1 = 364 \text{ Hz}$, isomero *cis*); -2984 (isomero *trans*).

In un esperimento separato si raccolsero cristalli di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Lavorando in atmosfera di argon, a 30 ml di CH_2Cl_2 furono aggiunti 1,10 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (1,87 mmoli) con formazione di una soluzione arancione vivo; furono quindi introdotti 0,49 ml di acetonitrile (9,8 mmoli) e la soluzione virò al giallo.

Dopo 24 ore furono allontanati per evaporazione sotto vuoto 15 ml di solvente e la soluzione venne fatta riposare per 5 giorni a -25°C , al termine dei quali si osservò la formazione di cristalli gialli. La sospensione fu filtrata ed i cristalli furono seccati velocemente sotto vuoto ed infialati.

Spettro ^1H NMR 400 Mz (CDCl_3 ; CB507H; ppm): 4,85 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72 \text{ Hz}$; 4 H); 2,45 (3 H).

Su uno dei cristalli venne eseguita un'analisi mediante diffrazione a raggi X (vedi Dati cristallografici).

Conversione della miscela *cis/trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ per trattamento sotto vuoto

In atmosfera di argon, una miscela solida di *cis*- e *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ottenuta portando a secco una soluzione 0,834 mmoli in platino fu solubilizzata in 50 ml di toluene. Il sistema fu tenuto in agitazione per 1 ora, poi fu svaporato a secchezza e tirato sotto vuoto per 5 ore, il residuo fu infialato (0,395 g). Il prodotto ottenuto risultò parzialmente solubile in CDCl_3 .

Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB438aH; ppm): 4,83 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72 \text{ Hz}$; picco principale, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ nel dimero di Zeise + $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dell'isomero *trans*); 4,72 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72 \text{ Hz}$, segnale di bassa intensità, non assegnato); 4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62 \text{ Hz}$, segnale di intensità medio-bassa, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dell'isomero *cis*); 2,50 ($J_{\text{Pt-H}}^4 = 13 \text{ Hz}$, CH_3CN isomero *cis*).

Spettro ^{195}Pt NMR(CDCl_3 ; CB438aPt; accumulato per 14 ore; ppm): -2497 (dimero di Zeise) ; -2905 (b, segnale di bassa intensità, isomero *cis*); -2983 (segnale appena visibile, isomero *trans*).

Il ciclo solubilizzazione in toluene/vuoto fu ripetuto sul prodotto rimanente. Il solido ottenuto risultò avere una diminuita solubilità in toluene. il campione fu tenuto sotto vuoto per circa 6 ore. Il residuo risultò essere poco solubile in CDCl_3 ; Su di soluzione satura del residuo in CDCl_3 , in cui la specie mostra bassa solubilità, furono eseguiti spettri NMR.

Spettro ^1H NMR(CDCl_3 ; CB439H; ppm): 4,83 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 72 \text{ Hz}$) (segnale largamente predominante dovuto al dimero di Zeise); sono inoltre presenti segnali di bassa intensità dovuti a *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$.

Spettro ^{195}Pt NMR(CDCl_3 ; CB439Pt; ppm): -2497 (segnale principale dovuto al dimero di Zeise); -2905 (segnale poco intenso, isomero *cis*).

Sintesi di *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ secondo letteratura¹¹²

Lavorando in atmosfera di argon, 3,00 g di K_2PtCl_4 (7,23 mmoli) furono solubilizzati in 10 ml di acqua. Venne poi preparata una soluzione di 0,45 ml di acetonitrile (8,62 mmoli) in 15 ml di acqua. La soluzione di acetonitrile fu aggiunta goccia a goccia a quella del sale di platino; il sistema venne poi lasciato in agitazione per una notte ed a riposo per 4 ore: precipitò un solido incolore, sopra cui si trovava una soluzione rosso-arancione.

¹¹² T.Weil, L. Spaulding, M. Orchin "Acetonitrile complexes of platinum(II)" *J. Coord. Chem.* , **1971**, 1, 25.

Il solido incolore, $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, fu filtrato, lavato con circa 20 ml di acqua ed infialato (0,32 g, pari a 0,96 mmoli)

Il filtrato rosso-arancione venne tenuto in atmosfera di etilene per 12 ore, durante le quali precipitò un solido bianco, che fu filtrato ed infialato (0,445 g).

La soluzione rimanente venne tenuta in atmosfera di etilene per 24 ore, durante le quali precipitò altro solido, di colore grigio, che fu filtrato ed infialato (0,177 g).

La resa complessiva fu del 39,0 %.

Il prodotto è poco solubile in cloroformio ed in etere etilico, mentre è solubile in acetonitrile.

Spettro ^1H NMR (CD_3CN ; CB313bH; ppm): 4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz; 4 H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$); 2,42 ($J_{\text{Pt-H}}^4 = 13$ Hz; 3 H; CH_3CN)

Spettro ^{195}Pt NMR (CD_3CN ; CB313Pt; ppm): -2883 ($J_{\text{Pt-N}}^1 = 364$ Hz) ppm.

Spettro ^{13}C NMR (CD_3CN ; CB335C; ppm): 74,8 ($J_{\text{Pt-C}}^1 = 163$ Hz); 4,6.

Spettri ripetuti nel tempo indicano, in acetonitrile, l'assenza di isomerizzazione.

Sintesi di *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ per isomerizzazione di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$

Lavorando in atmosfera di argon, a 5 ml di CH_2Cl_2 vennero aggiunti 1,67 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (2,84 mmoli) e 0,60 ml di acetonitrile (11,5 mmoli) con formazione di una sospensione. Progressivamente vennero aggiunte altre 6 porzioni da 5 ml ciascuna di CH_2Cl_2 , separate fra loro da un intervallo di 5 minuti; all'aggiunta dell'ultima porzione tutto il solido passò in soluzione (in totale furono usati 35 ml di CH_2Cl_2). Dopo 20 giorni il solido chiaro precipitato fu separato per filtrazione, seccato ed infialato (0,413 g). Il solido rimasto sulle pareti del filtro fu disperso in circa 0,3 ml di CDCl_3 , la sospensione fu trasferita in un tubicino da NMR e furono aggiunti 1,0 ml di CD_3CN . Sulla soluzione ottenuta fu eseguito uno spettro ^1H NMR ($\text{CD}_3\text{CN} / \text{CDCl}_3$; CB432aH; ppm): 4,64 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz) (4 H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$); 2,44 ($J_{\text{Pt-H}}^4 = 13$ Hz) (3 H; CH_3CN).

Il filtrato fu svaporato sotto vuoto ed il residuo fu ripreso con 10 ml di CH_2Cl_2 , lasciato riposare e poi filtrato; il solido incolore fu seccato e infialato (0,55 g). Ne fu registrato uno spettro ^1H NMR (CD_3CN ; CB449H; ppm): 4,64 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz; 4 H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$); 2,44 ($J_{\text{Pt-H}}^4 = 13$ Hz; 3 H; CH_3CN).

Il filtrato fu nuovamente svaporato sotto vuoto, ripreso con 5 ml di CH_2Cl_2 e poi posto a -25°C per 32 giorni, durante i quali precipitò altro solido incolore, che fu filtrato seccato ed infialato (0,060 g). Lo spettro ^1H NMR di tale solido (CD_3CN ; CB463aH; ppm): 4,65 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz; 4 H; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$); 2,43 ($J_{\text{Pt-H}}^4 = 13$ Hz; 3 H; CH_3CN) lo identificava, come nel caso dei solidi raccolti in precedenza, come *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. La resa complessiva in fu del 54,0%.

Sintesi di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ e sua parziale isomerizzazione

Si è lavorato in atmosfera di argon: 0,379 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (0,644 mmoli) furono solubilizzati in 50 ml di CH_2Cl_2 ; vennero quindi aggiunti 1,0 ml di propionitrile, pari a 14,0 millimoli (rapporto molare nitrile / Pt = 20), la soluzione assunse rapidamente color giallo limone.

Spettro ^{195}Pt NMR sulla soluzione (CB267Pt; ppm): -2983 (*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$).

Una soluzione di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in CDCl_3 contenente un eccesso di propionitrile (rapporto molare nitrile / Pt ≈ 3) contenuta in un tubicino da NMR fu lasciata riposare per 50 giorni, dopodiché ne fu eseguito uno spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB371H; ppm): 4,82 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dell'isomero *trans*); 4,62 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dell'isomero *cis*); 2,82 (q; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ dell'isomero *cis*); 2,39 (q; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ dell'isomero *trans* + legante libero che scambiano); 1,37 (t; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ dell'isomero *cis*); 1,28 (t; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ dell'isomero *trans* + legante libero che scambiano).

Una soluzione di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ e dimero di Zeise in CDCl_3 dopo 18 giorni mostrò parziale isomerizzazione del composto mononucleare. Nello spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; 257bH; ppm) infatti si osservavano i seguenti segnali: 4,84 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dimero di Zeise + isomero *trans*); 4,62 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ isomero *cis*); 2,84(q); 2,81(q); 1,40 (m); gli ultimi tre segnali dovuti al nitrile coordinato nei due isomeri mononucleari.

La reazione tra $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ è stata condotta anche operando in propionitrile come solvente. Lavorando sotto argon, 0,155 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ furono solubilizzati in 15 ml di propionitrile, con formazione di una soluzione limpida giallo limone. La soluzione venne fatta riposare per 54 giorni, dopodiché ne fu prelevata un'aliquota da 1,5 ml, che fu svaporata gentilmente e ripresa con CDCl_3 . Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB378aH; ppm): 4,62 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$); e segnali a 2,86 (q + m); 2,36 (q piccolo); 1,37 (m) dovuti al nitrile coordinato in *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ e nei due isomeri geometrici di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$.

Trattamento di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ sotto vuoto

La soluzione della sintesi precedente fu svaporata sotto vuoto ed il solido risultante venne trattato con 15 ml di eptano, filtrato, seccato ed infialato (0,267 g).

39 mg di questo solido furono solubilizzati in CDCl_3 e si effettuarono spettri NMR della soluzione. Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB268H; ppm): 4,82 (segnale slargato; $J_{\text{Pt-H}}^2$ circa 70 Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ isomero *trans* sovrapposto a $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$); 2,79 (q) ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ dell'isomero *trans*); 1,42 (t) ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ dell'isomero *trans*); è presente inoltre un segnale di intensità molto bassa a 4,61 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$ dell'isomero *cis*); dai valori degli integrali è possibile stimare un rapporto molare [*trans*- $\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)$] / $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2 = 2$

Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3 ; CB268Pt; ppm): -2497 (dimero di Zeise); -2901 (isomero *cis*); -2983 (isomero *trans*).

Un trattamento prolungato sotto vuoto di una soluzione toluenica è riportato di seguito. *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ fu preparato in toluene (50 ml) sotto argon, a partire da 0,328 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (0,567 mmoli), che entrarono in soluzione con viraggio dall'arancione al giallo per aggiunta di 0,85 ml di propionitrile (12 mmoli). Spettro ^{195}Pt NMR sulla soluzione (toluene, CB280Pt, ppm): -3004. La soluzione toluenica venne svaporata sotto vuoto fino a secchezza ed il residuo trattato sotto vuoto per ulteriori 9 ore.

^{195}Pt NMR (CH_2Cl_2 , CB282Pt; accumulato per 30 minuti, ppm): -2498.

Sintesi di *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ da K_2PtCl_4

Lavorando in atmosfera di argon, 2,00 g di K_2PtCl_4 (4,79 mmoli) furono solubilizzati in 7,0 ml di acqua. Venne poi preparata una soluzione di 0,41 ml di propionitrile (5,75 mmoli) in 7,0 ml di acqua. La soluzione di propionitrile fu aggiunta goccia a goccia a quella di PtCl_4^- . Il sistema venne lasciato in agitazione per 7 giorni e la sospensione decantata. Il solido di colore giallo, $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$, filtrato e seccato, fu infialato (0,110 g, pari a 0,292 mmoli). Il filtrato rosso-arancione fu lasciato in atmosfera di etilene per 8 ore, durante le quali precipitò un solido incolore, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, che fu filtrato ed infialato (0,142 g; resa 8,5%).

Una soluzione del prodotto in CDCl_3 , nel quale risultava poco solubile, fu utilizzata per registrare spettri NMR.

Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB470H; ppm): 4,62 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 62$ Hz); 2,82 (q); 1,37 (t).

Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3 ; CB470Pt; ppm): -2901 ($J_{\text{Pt-N}} \sim 340$ Hz).

Reazione di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$ con etilene

0,483 g di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$ (1,28 mmoli) (miscela degli isomeri *cis*+*trans*) furono solubilizzati in 50 ml di CH_2Cl_2 , quindi la soluzione fu lasciata in atmosfera di etilene. Dopo 24 h furono prelevati circa 0,5 ml di soluzione e trasferiti in tubicino NMR, cui furono aggiunti circa 0,5 ml di C_6D_6 ; spettro ^{195}Pt NMR (CB262Pt; ppm): -2272 (*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$); -2348 (*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})_2]$).

Spettro ^{195}Pt NMR sulla soluzione dopo 4 giorni (CB262bPt; ppm): -2272 e -2348 (vedi sopra); -2897 ($J_{\text{Pt-N}}^1 = 340$ Hz, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$).

Furono introdotti 32 mg di SnCl_2 (0,17 mmoli) e si osservò assorbimento di gas.

Spettro ^{195}Pt NMR sulla soluzione dopo 24 ore dall'introduzione di SnCl_2 : (CB263Pt; sotto etilene; ppm): -2897 ($J_{\text{Pt-N}}^1 = 340$ Hz, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, segnale intenso); -3633 (*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, segnale di intensità media).

Spettro ^{195}Pt NMR sulla soluzione dopo altri 5 giorni (CB263bPt; sotto etilene; ppm): -2897 ($J_{\text{Pt-N}}^1 = 340$ Hz, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$, segnale intenso); -2976 (*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$); -3635 (*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$, segnale di intensità media).

Reazione di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ con NHET_2

Un primo saggio fu effettuato lavorando sotto azoto con rapporto molare 1:1 tra i due reagenti. In un tubicino da NMR furono introdotti 74 mg di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ e circa 1 ml di CDCl_3 ottenendo una sospensione. Furono quindi introdotti 26 μl di NHET_2 (rapporto molare ammina / Pt = 1): il corpo di fondo si solubilizzò e la soluzione si fece giallo paglierino.

Spettro ^1H NMR (CB298cH; ppm): 4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 60$ Hz, 4 H, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$); 3,31 (m); 2,90 (m) (Pt-N- CH_2 - CH_3); 1,54 (t) (Pt-N- CH_2 - CH_3).

In un altro esperimento, lavorando sotto argon, a 0,590 g di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (1,00 mmoli) furono aggiunti 40 ml di CH_2Cl_2 e si ottenne una sospensione; vennero quindi introdotti 0,86 ml di dietilammina (8,3 mmoli; rapporto molare ammina / Pt = 4). La soluzione divenne color giallo oro, facendosi completamente limpida.

La soluzione venne svaporata, continuando a tirare il vuoto per 2 ore dopo la secchezza ed il solido fu infialato (0,669 g).

Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB402H; ppm): 4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 60$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$); 3,25 (m); 3,05 (m); 2,76 (m); 1,93 (t; $J_{\text{Pt-H}}^2 = 88$ Hz); 1,39 (q+m); dagli integrali si evince un rapporto $[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)] / [\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHET}_2)]$ circa 1, per l'attribuzione di questa serie di segnali si rimanda a Risultati e Discussione).

Il solido infialato venne allora solubilizzato in 30 ml di toluene e poi svaporato, continuando a tirare il vuoto per 4 ore dopo la secchezza; il prodotto fu infialato (0,634 g)

Spettro ^1H NMR (CDCl_3 ; CB403H; ppm): 4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 60$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ in *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$); 3,31 (m); 2,90 (m; Pt-N- CH_2 - CH_3); 1,54 (t; Pt-N- CH_2 - CH_3).

Reazione di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ con NHET_2

In un primo esperimento 0,345 g di $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_2=\text{CH}_2)]_2$ furono fatti reagire sotto argon con 10 ml di acetonitrile: subito il solido arancione reagì, generando una soluzione gialla di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$.

Sotto agitazione fu aggiunta goccia a goccia una soluzione di dietilammina in acetonitrile $2,5 \times 10^{-2}$ M. Dopo ogni aggiunta venne eseguito uno spettro ^1H NMR (CDCl_3) su di un'aliquota della soluzione portata a secco e ripresa con CDCl_3 . I dati sono riportati nella tabella che segue.

Rapporto molare ammina / Pt^{II} (totale)	Spettro ^1H NMR (CDCl_3) su aliquote portate a secco; valori in ppm	Spettro ^{195}Pt NMR (CDCl_3) valori in ppm	Attribuzione
1	4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 60$ Hz); 3,3 (m); 2,9 (m); 1,54(t)	-2986	$[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$
2	4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 60\text{Hz}$); da 2,6 a 3,5 (m); 1,72 (CH_2 in α al Pt); 1,4 (m)	-2986; -3172	$[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)] / [\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4\text{-NHET}_2)]$
3	4,63 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 60\text{Hz}$); da 2,6 a 3,5 (m); 1,72 (CH_2 in α al Pt); 1,4 (m)	-2986; -3172	$[\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)] / [\text{PtCl}_2(\text{NHET}_2)(\text{C}_2\text{H}_4\text{-NHET}_2)]$

A questo punto nel pallone di reazione furono introdotti altri 10 equivalenti di ammina, per un rapporto molare complessivo ammina / $\text{Pt}^{\text{II}} = 13$

Spettro ^{195}Pt NMR(CB348Pt; ppm): -3168 ppm.

In un altro esperimento in un tubicino NMR sotto argon furono introdotti 67 mg di $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ (0,11 mmoli) e 1,0 ml di CD_3CN . Fu eseguito uno spettro ^1H NMR per controllare la formazione della specie *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{CD}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$. (CB333abH; CD_3CN ; ppm): 4,73 (s) ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$).

Nel tubicino furono introdotti 60 μl di dietilammina (0,58 mmoli; rapporto molare ammina /Pt = 2,6).

Spettro ^1H NMR dopo 5 minuti dall'aggiunta di ammina (CB333baH; CD_3CN ; ppm): 4,50 ($J_{\text{Pt-H}}^2=60$ Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ di *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NH}\text{Et}_2)]$); 3,20 (q; CH_2 , ammina libera); 2,89 (m; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2,77 (t; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 2,52 (m + q; CH_2 , ammina coordinata in *trans* allo zwitterione + CH_2 ammina coordinata in *trans* all'etilene); 1,72 (t, $J_{\text{Pt-H}}^2=88$ Hz; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,38 (t; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 1,28 (t; CH_2 ammina coordinata in *trans* all'etilene sovrapposto al segnale dei metili dell'ammina libera); 1,00 (t; CH_3 ammina coordinata in *trans* allo zwitterione).

Spettro ^1H NMR dopo 20 ore (CB333bdH; ppm): 3,20 (q; CH_2 ammina libera); 2,89 (m; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$); 2,78 (t; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 2,64 (m; CH_2 ammina coordinata in *trans* allo zwitterione); 1,72 (t; $J_{\text{Pt-H}}^2=88$ Hz; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,30 (t; CH_3 zwitterionico sovrapposto al segnale dei metili dell'ammina libera); 1,01 (b; CH_3 ammina coordinata).

Spettro ^{13}C NMR (400 MHz, CB333beC; ppm): 59,5 ($J_{\text{Pt-C}}^1=146$ Hz; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 47,4 (s); 47,2(s); 14,8(s); 9,9(s) (gruppi etilici legati ai due atomi di azoto); -11,1 ($J_{\text{Pt-C}}=724$ Hz; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$).

Spettro ^{195}Pt NMR (CB475Pt, CD_3CN , 400MHz, ppm): -3168.

Dopo 24h, spettro ^{195}Pt NMR (CB475bPt, CD_3CN , 200MHz, ppm): -3168.

Reazione di *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ con NHEt_2

In uno studio preliminare, una soluzione di *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ in una miscela di CD_3CN e C_6D_6 fu trattata, operando in un tubicino da NMR, con un eccesso di dietilammina. Vennero quindi eseguiti alcuni spettri ^{195}Pt NMR avendo cura di conservare il tubicino in atmosfera di argon. I dati sono raccolti nella tabella che segue.

Spettro	Tempo trascorso dall'aggiunta di ammina (inizio spettro)	Picchi (ppm)	Tempo di acquisizione
CB444dPt	1 ora	-3465 (grande); -3219 (piccolo)	1 ora
CB444gPt	3 ore 30 min	-3465; -3219 (circa uguali)	1 ora
CB445aPt	5 ore	-3219	1 notte
CB445ePt	53 ore	-3219	2 giorni

Fu eseguita a questo punto una serie di esperimenti nei quali *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ veniva trattato con NHEt_2 in diversi rapporti molari e l'evoluzione del sistema veniva controllata nel tempo tramite spettri NMR. Le reazioni venivano condotte in tubicini da NMR in CD_3CN come solvente.

Rapporto molare ammina /Pt = 1,2

Spettro ^1H NMR dopo 5 minuti dall'aggiunta di ammina (CD_3CN ; CB339baH; ppm): 4,64 ($J_{\text{Pt-H}}^2=62$ Hz; $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ del precursore); 3,05 (m) e 2,80 (m); 2,45 ($J_{\text{Pt-H}}^4$ non assegnabile, CH_3CN coordinato del precursore); 2,35 ($J_{\text{Pt-H}}^4=16$ Hz); 1,57 ($J_{\text{Pt-H}}^2=76$ Hz) (Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,26 (m). Per l'assegnazione completa dei segnali vedere Risultati e Discussione.

Spettro ^{13}C NMR accumulato per 14 ore (CD_3CN ; CB339bgC; ppm): 54,4 (Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 47,8 e 46,2 (metileni dello zwitterione); 46,4 (CH_2 ammina libera); 14,6 e 9,4 (metili dello zwitterione); 4,7 (CH_3CN coord); -12,7 ($J_{\text{Pt-C}}^1=736$ Hz; Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$).

Spettro ^1H NMR dopo 14 ore dall'aggiunta di ammina (CD_3CN ; CB339bfH; ppm): 3,05 (m); 2,80 (m); 2,32 ($J_{\text{Pt-H}}^4=16$ Hz) (CH_3CN coordinato); 1,94 (s) (CH_3CN libero); 1,57 ($J_{\text{Pt-H}}^2=76$ Hz) (Pt- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$); 1,26 (m).

Rapporto molare ammina /Pt = 4

Spettro ^{195}Pt NMR a 1 ora dall'aggiunta di ammina (CB374aPt; accumulato per 60 minuti; ppm): -3214; -3465.

Spettro ^{195}Pt NMR a 24 ore dall'aggiunta (CB375Pt; accumulato per 20 minuti; ppm): -3214.

Spettro ^{195}Pt NMR (400 MHz) a 3 giorni dall'aggiunta (CB560aPt; accumulato per 25 minuti; ppm): -3214.

Spettro ^1H NMR 400 MHz a 45 minuti dall'aggiunta (CB559aH; ppm): 2,91 (q; un CH_2 zwitterionico); 2,80 (m; $\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$ sovrapposto all'altro CH_2 zwitterionico); 2,55 (q; CH_2 ammina libera); 2,32 (CH_3 nitrilico); 1,56 ($J_{\text{Pt-H}}^2 = 76$ Hz; $\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 1,34 (t; un CH_3 zwitterionico); 1,17 (t; l'altro CH_3 zwitterionico); 1,02 (t; CH_3 ammina libera).

Spettro ^1H NMR (400 MHz) a 3 giorni dall'aggiunta (CB560aH; ppm): 3,35 (q; un CH_2 zwitterionico); 3,32 (m; CH_2 ammidinico); 3,01 (q; l'altro CH_2 zwitterionico); 2,85 (t) ($\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 2,52 (s; Pt-NH=C-CH_3); 2,50 (q; CH_2 ammina libera); 1,40 ($J_{\text{Pt-H}}^2$ non assegnata; $\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 1,36 (t) (un CH_3 zwitterionico); 1,22 (t; l'altro CH_3 zwitterionico); 1,08 (t; CH_3 ammidinico); 1,02 (t; CH_3 ammina libera).

Spettro ^1H NMR (400 MHz) a 7 giorni dall'attacco (CB 560bH): coincidente con quello a 3 giorni dall'attacco.

Spettro ^{13}C NMR 400 MHz a 50 minuti dall'aggiunta di ammina (CB559aC; accumulato per 40 minuti; ppm): 115,0 ($\text{Pt-N}\equiv\text{C-CH}_3$); 54,4 ($\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 47,8 (un CH_2 zwitterionico); 46,2 (l'altro CH_2 zwitterionico); 44,4 (CH_2 ammina libera); 15,2 (CH_3 ammina libera); 14,6 (l'altro CH_3 zwitterionico); 10,1 (un CH_3 zwitterionico); 4,7 ($\text{Pt-N}\equiv\text{C-CH}_3$); -12,7 ($\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$).

Spettro ^{13}C NMR 400 MHz a 3 giorni dall'aggiunta (CB560aC; ppm): 163,63 (Pt-NH=C-CH_3); 55,26 ($\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); 47,42 (l'altro CH_2 zwitterionico); 44,40 (CH_2 ammina libera); 44,39 (CH_2 ammidinico); 44,36 (un CH_2 zwitterionico); 23,16 (Pt-NH=C-CH_3); 15,21 (CH_3 ammina libera); 14,77 (l'altro CH_3 zwitterionico); 13,4 (b) (CH_3 ammidinico); 9,41 (un CH_3 zwitterionico); -13,00 ($\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$).

Spettro bidimensionale $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ NMR, 400 Mz (CB560aHC) per ogni segnale è indicata prima la coordinata ^1H , poi quella ^{13}C : [1,1; 13,4] (CH_3 ammidinico); [1,2; 9,4] (un CH_3 zwitterionico); [1,4; 14,8] (l'altro CH_3 zwitterionico); [1,40; -13,0] ($\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); [2,5; 23,2] (Pt-NH=C-CH_3); [2,8; 55,3] ($\text{Pt-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$); [3,3; 44,4] (CH_2 ammidinico); [3,0; 46,4] (un CH_2 zwitterionico); [3,4; 47,4] (l'altro CH_2 zwitterionico).

Occorre riportare, inoltre, che i campioni che non erano stati sigillati in atmosfera inerte si deterioravano dopo circa 4 giorni.

Fu eseguita a questa punto una sintesi di $\text{cis-[Pt}^{(-)}\text{Cl}_2(\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NEt}_2)(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^{(+)}\text{HEt}_2)]$ che risulta il prodotto di reazione di $\text{cis-[PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ con eccesso di NHet_2 in condizioni tali da poterlo recuperare. 0,364 g di $\text{cis-[PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (1,09 mmoli) furono solubilizzati in 20 ml di CH_3CN ; furono quindi introdotti 0,80 ml di NHet_2 (7,7 mmoli, rapporto molare ammina/Pt = 7,1). Dopo 4 giorni fu prelevata un'aliquota di soluzione e trasferita in tubicino NMR, fu aggiunto C_6D_6 per un rapporto in volume $\text{CH}_3\text{CN} / \text{C}_6\text{D}_6 = 10$ e fu registrato uno spettro ^{195}Pt NMR (CB465Pt, ppm): -3222.

La soluzione fu portata a secchezza sotto vuoto a 12 °C, il residuo oleoso ripreso con 15 ml di eptano e 3 ml di CH_2Cl_2 . L'olio ottenuto fu lavato con un totale di 70 ml di eptano distribuiti su 4 lavaggi, ottenendo un solido color ocra, che fu filtrato, seccato ed infialato (0,344g).

Il solido infialato fu solubilizzato in CDCl_3 ma gli spettri raccolti si mostrarono complessi, mostrando che avevamo a che fare con una miscela di composti.

Probabilmente il trattamento sotto vuoto provoca una disgregazione del legante zwitterionico con perdita di ammina.

Una prova di sintesi effettuata in CH_2Cl_2 come solvente, che aveva lo scopo di limitare il trattamento sotto vuoto della miscela per il recupero del prodotto, mostrò che in assenza di nitrile libero la reazione procedeva in parte con sostituzione del nitrile da parte dell'ammina. Lavorando sotto argon, 0,251 g di $\text{cis-[PtCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (0,75 mmoli) furono solubilizzati in 50 ml di

CH₂Cl₂ ; furono quindi introdotti 0,40 ml di NHEt₂ (3,6 mmoli, rapporto molare ammina/Pt = 5,1). Dopo 22 ore fu prelevata un'aliquota di soluzione e trasferita in tubicino NMR, fu aggiunto C₆D₆ tale che CH₂Cl₂ / C₆D₆ = 5 (in volume) e la soluzione fu concentrata fino ad un settimo del volume originale.

Spettro ¹⁹⁵Pt NMR (CB456aPt, ppm): -3172 (attribuibile a *trans*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NHEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)]); -3465 (*cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(CH₃CN)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)]).

Nel tubicino furono introdotti 40 µl di NHEt₂; spettro ¹⁹⁵Pt NMR (CB456bPt, ppm): -3172 (attribuibile a *trans*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NHEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)]); -3262 (attribuibile a *cis*-[Pt⁽⁻⁾Cl₂(NH=C(CH₃)NEt₂)(CH₂-CH₂-N⁽⁺⁾HEt₂)]).

Il tubicino fu portato a secco sotto vuoto ed il residuo ripreso con CDCl₃.

Spettro ¹⁹⁵Pt NMR (CB457Pt, ppm): -2609, -2984, -3242, -3290.

Reazione di *trans*-[PtCl₂(CH₃CH₂CN)(C₂H₄)] con NHEt₂

Lavorando sotto argon, a 0,548 g di [PtCl₂(C₂H₄)]₂ (0,931 mmoli) furono aggiunti 100 ml di toluene. Alla sospensione si aggiunsero 1,40 ml di propionitrile (19,6 mmoli; rapporto molare propionitrile/Pt = 10), con viraggio dall'arancione al giallo e solubilizzazione completa del corpo di fondo. Dopo 48 h furono introdotti 5,0 ml di dietilammina (48,1 mmoli: rapporto molare ammina /Pt = 25).

2 ml di soluzione furono portati a secchezza e ripresi con CDCl₃; vennero quindi eseguiti spettri NMR.

Spettro ¹H NMR (CDCl₃; CB286H; ppm): 4,63 (J²_{Pt-H} = 60 Hz; 4 H; CH₂=CH₂ in *trans*-PtCl₂(NHEt₂)(C₂H₄)); 3,31 (m) ; 2,90 (m; Pt-N-CH₂-CH₃); 1,54 (t; Pt-N-CH₂-CH₃).

Spettro ¹³C NMR (CDCl₃; CB286C; ppm): 74,5 CH₂=CH₂ in *trans*-[PtCl₂(NHEt₂)(C₂H₄)] ; 49,0; 14,7.

Spettro ¹⁹⁵Pt NMR(CDCl₃; CB287H; ppm): -2986.

La soluzione fu svaporata sotto vuoto, il residuo ripreso con 20 ml di eptano, con formazione di un solido giallo ceroso; si introdussero 8,0 ml di CH₂Cl₂ che solubilizzarono tutto il solido e si lasciò riposare a -30 °C; dopo 9 giorni il liquido fu svaporato a secchezza sotto vuoto ed infialato (0,562 g; resa 83,7 % come *trans*-[PtCl₂(NHEt₂)(C₂H₄)]). Uno spettro ¹H NMR confermò l'identità e la purezza del prodotto.

Sintesi di [PtCl₂(NHEt₂)(CO)]

In un primo esperimento una soluzione di [PtCl₂(NHEt₂)(C₂H₄)] in CDCl₃ in un tubicino da NMR fu tenuta in atmosfera di CO per 2 ore, dopodiché fu trasferita sotto argon.

Spettro ¹H NMR (CDCl₃; CB382dH; ppm): 3,20 (m); 2,81 (m); 1,46 (m).

Spettro ¹⁹⁵Pt NMR(CDCl₃; CB382aPt; ppm): -3427.

La preparazione del composto fu poi effettuata lavorando sotto argon in CH₂Cl₂. 0,364 g di [PtCl₂(NHEt₂)(C₂H₄)] (0,991 mmoli) furono solubilizzati in 25 ml di solvente, formando una soluzione dorata. La soluzione fu tenuta per circa 2 ore in atmosfera di CO, eseguendo ogni tanto un ciclo vuoto/CO onde favorire la liberazione dell'etilene coordinato. In campioni tenuti sotto CO per tempi maggiori fu osservato annerimento.

Spettro IR in fase liquida (sotto CO): 3225 cm⁻¹ (d; ν_{N-H ammina coord}) ; 2125 (f. ν_{CO}) cm⁻¹.

La soluzione fu svaporata sino ad un volume di circa 1 ml, fu quindi trattata con 20 ml di eptano, filtrata ed il solido infialato (63,3 mg ; 17,0 % di resa come [PtCl₂(NHEt₂)(CO)]).

Il prodotto è estremamente sensibile all'umidità, che causa la riduzione del Pt^{II} a Pt⁰, con conseguente liberazione di HCl e formazione di [Et₂NH₂][PtCl₃(CO)].

Reazione di *cis*-[PtCl₂(CO)(1-ottene)] con NHEt₂ (contaminata da acqua)

In atmosfera di azoto, in una soluzione contenente 1,78 mmoli di [PtCl₂(CO)(1-ottene)] in CH₂Cl₂ mantenuta a -78°C, furono introdotti volumi crescenti di NHEt₂; in seguito ad ogni aggiunta fu registrato uno spettro IR in fase liquida. Durante le aggiunte si osservò progressivo annerimento.

Equivalenti di ammina introdotti	Spettro IR in fase liquida (cm ⁻¹)
0,0	2125 (f)
0,5	2125 (f); 2110 (f)
1,0	2110 (f)
2,0	3225 (d); 2125 (f)

Conversione di [PtCl₃(CO)]⁻ a [PtCl₂(NH₂Et₂)(CO)] per reazione con NH₂Et₂

In atmosfera di argon, in una soluzione contenente 0,128 mmoli totali di una miscela di [PtCl₂(NH₂Et₂)(CO)] e [NH₂Et₂][PtCl₃(CO)] in CH₂Cl₂ frutto di sintesi precedenti, furono introdotti volumi crescenti di una soluzione $9,6 \times 10^{-3}$ M di NH₂Et₂; in seguito ad ogni aggiunta fu registrato uno spettro IR in fase liquida.

Equivalenti di ammina introdotti	Spettro IR in fase liquida (cm ⁻¹)
0,0	3225 (d) ; 2125 (f); 2109 (m)
0,2	3225 (d); 2125 (aumenta); 2109 (diminuisce sino quasi a scomparire)
0,4	3225 (d); 2125 (aumenta)

Per ulteriore aggiunta di ammina il sistema si complica con formazione di specie non caratterizzate.

Dati cristallografici per *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]

La determinazione della struttura di *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] è stata condotta presso il dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa mediante un diffrattometro a quattro cerchi.

Di seguito sono riportati tutti i dati cristallografici e strumentali

Tabella 1. Dati cristallografici e raffinamento strutturale per *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] (PLAENIT).

Identification code	plaenit	
Formula empirica	C ₄ H ₇ Cl ₂ N Pt	
Peso formula	335.10	
Temperatura	293(2) K	
Lunghezza d'onda utilizzata	0.71079 Å	
Sistema cristallino	Ortorhombico	
Gruppo spaziale	P n m a	
Parametri cella	a = 9.596(2) Å	α = 90°.
	b = 8.7360(10) Å	β = 90°.
	c = 9.573(2) Å	γ = 90°.
Volume	802.5(3) Å ³	
Z (molecole per cella)	4	
Densità (calcolata)	2.773 Mg/m ³	
Coefficiente di assorbimento	18.056 mm ⁻¹	

F(000)	600
Dimensioni cristallo	0.38 x 0.24 x 0.12 mm ³
Theta range per i dati raccolti	3.01 to 26.48°.
Index ranges	-12<=h<=1, -1<=k<=10, -1<=l<=12
Riflessi raccolti	1232
Riflessi indipendenti	880 [R(int) = 0.0544]
Completezza di theta = 26.48°	99.8 %
Absorption correction	Empirical
Trasmissione massima e minima	0.0197 and 0.0046
Metodo di raffinamento	Full-matrix least-squares on F ²
Data / vincoli / parametri	880 / 0 / 46
Goodness-of-fit su F ²	1.036
Indici R finali [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1106
Indici R (tutti i dati)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1211
Massima differenza fra picco e valle	2.541 and -2.385 e.Å ⁻³

Tabella 2. Coordinate atomiche (x 10⁴) e parametri di spostamento anisotropo (Å²x 10³) per la specie; U(eq) è diefinito come un terzo della traccia del tensore U_{ij} ortogonalizzato.

	x	y	z	U(eq)
Pt(1)	2204(1)	2500	4131(1)	60(1)
Cl(1)	2208(4)	-112(5)	4179(4)	92(1)
N	3694(16)	2500	5625(14)	71(4)
C(1)	190(20)	2500	3220(20)	79(5)
C(2)	1200(20)	2500	2180(20)	89(6)
C(3)	4455(18)	2500	6540(20)	72(5)
C(4)	5430(17)	2500	7672(17)	71(4)

Tabella 3. Distanze di legame[Å] per *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)].

Pt(1)-N	2.023(14)	C(1)-H(1)	1.0920
Pt(1)-C(2)	2.104(19)	C(2)-H(2)	1.0727
Pt(1)-C(1)	2.12(2)	C(3)-C(4)	1.43(2)
Pt(1)-Cl(1)	2.282(4)	C(4)-H(4A)	0.9600
Pt(1)-Cl(1)#1	2.282(4)	C(4)-H(4B)	0.9600
N-C(3)	1.14(2)	C(4)-H(4C)	0.9600
C(1)-C(2)	1.40(3)		

Simmetria per generare gli atomi equivalenti: #1 x,-y+1/2,z

Tabella 4. Angoli [°] per *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)]

N-Pt(1)-C(2)	162.1(8)
N-Pt(1)-C(1)	159.2(7)
C(2)-Pt(1)-C(1)	38.6(9)
N-Pt(1)-Cl(1)	89.12(10)
C(2)-Pt(1)-Cl(1)	91.06(9)
C(1)-Pt(1)-Cl(1)	90.56(10)
N-Pt(1)-Cl(1)#1	89.12(10)
C(2)-Pt(1)-Cl(1)#1	91.06(9)
C(1)-Pt(1)-Cl(1)#1	90.56(10)
Cl(1)-Pt(1)-Cl(1)#1	177.71(19)
C(3)-N-Pt(1)	174.8(14)
C(2)-C(1)-Pt(1)	70.1(11)
C(2)-C(1)-H(1)	118.4
Pt(1)-C(1)-H(1)	108.1
C(1)-C(2)-Pt(1)	71.3(11)
C(1)-C(2)-H(2)	122.0
Pt(1)-C(2)-H(2)	108.3
N-C(3)-C(4)	179.1(17)
C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	109.5
C(3)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4A)-C(4)-H(4C)	109.5
H(4B)-C(4)-H(4C)	109.5
N-Pt(1)-C(2)	162.1(8)

Simmetria per generare gli atomi equivalenti: #1 x,-y+1/2,z

Tabella 5. Parametri di spostamento anisotropo ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) per *trans*-[PtCl₂(CH₃CN)(C₂H₄)] .
L'esponente del fattore di spostamento anisotropo assume la forma: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Pt(1)	54(1)	79(1)	48(1)	0	1(1)	0
Cl(1)	98(3)	80(2)	97(3)	-8(2)	-17(2)	6(2)
N	61(9)	99(10)	53(7)	0	-11(7)	0
C(1)	63(10)	97(13)	77(11)	0	-6(10)	0
C(2)	88(15)	114(15)	65(11)	0	-17(10)	0
C(3)	50(9)	85(11)	80(12)	0	14(9)	0
C(4)	54(9)	100(12)	58(9)	0	-12(8)	0

Appendice

La presente sezione contiene materiali bibliografici supplementari, reperiti solo pochi giorni prima della discussione.

Confronto delle distanze Pt-N in alcuni complessi nitrilici

Nella tabella A-01 viene confrontata la distanza Pt-N_(nitrilico) nelle strutture cristalline di vari complessi di Pt(II) contenenti un legante acetonitrile o propionitrile; i dati sono stati tutti raccolti a temperatura ambiente.

Composto	Dist Pt-N _(nitrilico) / Å	R	Fonte
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(C ₂ H ₄)]	2,023	5,9	Questa tesi
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	1,944; 1,944	5,2	J. Kritzenberger, H. Yersin, J.T. Range, M.Zabel; <i>Z. Naturforsch., B. Chem. Soc.</i> , 1994 , 49, 297.
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN) ₂]	1,967; 1,968	3,2	G.R. Newkome, V.K. Gupta, F.R. Fronczek; <i>Acta Crystall. Sect. C</i> , 1986 , 42, 1699.
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CH ₂ CN) ₂]	1,969; 1,969	1,7	P. Svensson, K. Lovquist, V.Y. Kukushkin, A. Oskarsson; <i>Acta Chem. Scand.</i> , 1995 , 49, 72.
<i>cis</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CH ₂ CN) ₂]	1,962; 1,988	4,2	F.D. Rochon, R. Melanson, E. Thouin, A.L. Beauchamp, C. Bensimon; <i>Can. J. Chem.</i> , 1996 , 74, 144.
<i>trans</i> -[PtCl ₂ py(CH ₃ CN)]	1,984	3,3	F.D. Rochon, K. Pi-Chang; <i>Can. J. Analytical Sc. Spectr.</i> ; 2003 , 48, 30.
<i>trans</i> -[PtCl ₂ (CH ₃ CN)(HN=C(CH ₃)N(CH ₃)(Bu ^t))]	1,979	4,2	U. Belluco, F. Benetollo, R. Bertani, G. Bombieri, R.A. Michelin, M. Mozzon, A.J.L. Pombeiro, F. Costa Guedes da Silva; <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 2002 , 330, 229.
<i>cis</i> -[PtCl ₂ CO(CH ₃ CH ₂ CN)]	1,990	3,8	D. Belli Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Carbonaro, L. Labella, S. Libri, F. Marchetti; <i>Inorg. Chim. Acta</i> , 2007 , 360, 3765.
[PtBr ₃ (CH ₃ CN)] ⁻ [NEt ₄] ⁺	1,961	4,0	M.M. Muir, G.M. Gomez, J.A. Muir; <i>Acta Crystall. Sect. C</i> , 1986 , 42, 1699.

Tabella A-01. Distanze Pt-N_(nitrilico)